

SÉRIE A, N° 1370

N° D'ORDRE :

2235

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**André FÉRY**

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — ETUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES COUCHES  
MINCES DE PLATINE OBTENUES PAR PULVÉRISA-  
TION CATHODIQUE.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Novembre 1932 devant la Commission d'examen

|                     |                      |
|---------------------|----------------------|
| MM. J. PERRIN ..... | <i>Président.</i>    |
| A. COTTON .....     | } <i>Examineurs.</i> |
| P. LANGEVIN .....   |                      |

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1932







SÉRIE A, N° 1370

N° D'ORDRE :

2235

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**André FÉRY**

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — ETUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES COUCHES  
MINCES DE PLATINE OBTENUES PAR PULVÉRISA-  
TION CATHODIQUE.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

**Soutenues le 20 Novembre 1932 devant la Commission d'examen**

MM. J. PERRIN ..... *Président.*

A. COTTON ..... }  
P. LANGEVIN ..... } *Examineurs.*

---

**PARIS**

**MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS**

**LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE**

**120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN**

**1932**

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.  
Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

*Profess. honoraires.* { H. LE CHATELIER. A. LEDUC.  
H. LEBESGUE. EMILE PICARD.  
A. FERNBACH. RÉMY PERRIER.

*Professeurs* ..... { E. GOURSAT..... Analyse supérieure et algèbre supér.  
P. JANET..... Electrotechnique générale.  
F. WALLERANT... Minéralogie.  
P. PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécanique céleste.  
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés)  
EMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.  
H. ABRAHAM..... Physique.  
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.  
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.  
GABRIEL BERTRAND Chimie biologique.  
JEAN PERRIN..... Chimie physique.  
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.  
M<sup>me</sup> P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.  
G. URBAIN..... Chimie générale.  
L. MARCHIS..... Aviation.  
A. COTTON..... Physique générale.  
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.  
CHARLES FABRY... Physique.  
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.  
P. PORTIER..... Physiologie comparée.  
CHARLES PÉREZ... Zoologie.  
E. BLAISE..... Chimie organique.  
P.-A. DANGEARD.. Botanique.  
LÉON BERTRAND... Géolog. structurale et géolog. appliquée.  
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.  
G. JULIA..... Calcul différentiel et calcul intégral.  
PAUL MONTEL..... Mécanique rationnelle.  
V. AUGER..... Chimie appliquée.  
P. WINTREBERT... Anatomie et histologie comparées.  
O. DUBOSQ..... Biologie maritime.  
EUGÈNE BLOCH... Physique théorique et phys. céleste.  
L. LUTAUD..... Géogr. physique et géol. dynamique.  
HENRI VILLAT... Mécanique des fluides et applications.  
CH. JACOB..... Géologie.  
P. PASCAL..... Chimie minérale.  
E. ESCLANGON... Astronomie.  
H. BENARD..... Mécanique expérimentale des fluides.  
C. MAUGUIN..... Minéralogie.  
L. BLARINGHEM... Botanique.  
A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.).  
A. DENJOY..... Mathématiques générales.  
A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).  
H. BÉGHIN..... Mécanique physique et expérimentale.

|                                                      |                                                |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| E. PÉCHARD..... Chimie (Ens. P. C. N.).              | M <sup>me</sup> RAMART-LUCAS Chimie organique. |
| A. GUILLET..... Physique.                            | FOCH..... Méc. expér. des fluides.             |
| M. GUICHARD... Chimie minérale.                      | PAUTHENIER... Physique (P. C. N.).             |
| A. MICHEL-LEVY Pétrographie.                         | VILLEY..... Méc. phys. et expér.               |
| A. DEREIMS..... Géologie.                            | De BROGLIE..... Théories physiques.            |
| H. MOUTON..... Chimie physique.                      | LABROUSTE... Physique du Globe.                |
| L. DUNOYER... Optique appliquée.                     | FREUNDLER... Chimie (P. C. N.).                |
| M. JAVILLIER... Chimie biologique.                   | PRENANT..... Zoologie.                         |
| ROBERT-L. VY... Zoologie.                            | P. JOB..... Chimie générale.                   |
| A. DEBIERNE... Radioactivité.                        | CHRETIEN... Optique appliquée.                 |
| E. DARMOIS... Physique.                              | G. BOHN..... Zoologie (P. C. N.).              |
| G. BRUHAT..... Physique.                             | R. COMBES... Sc. Natur. (P. C. N.).            |
| F. PICARD..... Zool. (Év. êtres org.)                | GARNIER..... Mécanique Rationnelle.            |
| L. JOLEAUD... Paléontologie.                         | PÈRES..... Mécanique des Fluides.              |
| M. FRECHET... Calcul des probabilités et phys. math. |                                                |

*Secrétaire*..... A. PACAUD  
*Secrétaire honoraire*... D. TOMBECK



A Monsieur PAUL LANGEVIN

Professeur au Collège de France

A Messieurs E. BAUER et M. COURTINES

*En témoignage de sincère et respectueuse gratitude.*



A la mémoire de mes PARENTS

A MA FEMME



# ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES COUCHES MINCES DE PLATINE OBTENUES PAR PULVÉRISATION CATHODIQUE

Par ANDRÉ FÉRY

---

## INTRODUCTION

La pulvérisation cathodique (ou ionoplastie) permet d'obtenir des couches métalliques aussi minces qu'on le désire. Aussi depuis plus de trente ans, a-t-on essayé d'utiliser ce phénomène pour construire des résistances très élevées et étudier la variation de la résistivité de ces dépôts avec leur épaisseur.

Tous les auteurs se trouvèrent d'accord pour reconnaître que la résistivité, jusqu'à une certaine épaisseur, dite « critique », est fonction décroissante de l'épaisseur du dépôt. Au delà de l'épaisseur critique, le métal a des constantes physiques bien définies, indépendantes de l'épaisseur : celles du « métal massif ».

Mais la valeur de la résistivité de ces couches (pour une même épaisseur et pour un même métal), variait d'un auteur à l'autre et les épaisseurs critiques étaient nettement différentes. De plus, les résistances ainsi obtenues n'étaient pas stables : Koller (30), en particulier, avait montré que les couches de platine avaient une résistance qui, dans le vide, diminuait avec le temps ; si l'on augmentait la pression, la

résistance croissait brusquement et devenait stable. Si l'on refaisait le vide à nouveau, la résistance diminuait. Reynolds (38) s'était aperçu que, pour des pulvérisations faites dans l'oxygène et l'hydrogène, la résistivité des dépôts dépendait énormément de la température à laquelle avait été faite la pulvérisation. Il semble que, dès ces travaux, des phénomènes d'adsorption des gaz de décharge par le dépôt, pendant et après sa formation, eussent dû être invoqués.

Pour les coefficients de température, la même incertitude régnait. Koller montra que, sous le vide, le coefficient était négatif, et devenait positif lorsqu'il faisait rentrer de l'air. Pour Curtis (31) ces coefficients étaient tout à fait variables. Là encore, les phénomènes d'adsorption se faisaient très nettement sentir, sans que les auteurs l'aient expressément mentionné.

Aussi, j'ai pensé qu'il serait intéressant de reprendre l'étude des propriétés électriques des films minces de platine : 1<sup>o</sup> *en essayant d'obtenir d'abord des résistances stables* ; 2<sup>o</sup> *en faisant, ensuite, varier systématiquement leurs conditions de formation : tension de décharge, température, gaz de décharge, etc..., de manière à expliquer la grande divergence des résultats précédemment obtenus.*

Le premier chapitre de ce travail expose les résultats obtenus en réponse à la première question et en se servant de l'air comme gaz de décharge. Nous verrons qu'il est en effet possible de réaliser des couches bien nettement définies et reproductibles, en sorte que l'étude ultérieure et systématique de ces couches a *un sens*. Le platine défini dans ce chapitre n'est pas, comme nous le verrons par la suite, le platine usuel. Nous lui donnons le nom de *platine noir*.

Dès le chapitre suivant, nous abordons l'étude systématique des couches. Les chapitres II et III étudient l'influence de l'épaisseur sur la résistivité des dépôts de « platine noir ». Cette étude conduit à une résistivité de métal « massif ».

Dans les chapitres IV et V, l'étude de l'influence de la température sur les propriétés électriques nous conduira aux transformations de platine « noir » en platine « blanc », variété qui est, par définition, le platine usuel. Ce n'est qu'après avoir porté les dépôts de platine noir à une température supérieure à  $340^{\circ}$  qu'on obtient le métal ordinaire.

Ces transformations s'accompagnent de dégagements gazeux étudiés au chapitre VI.

On pouvait alors espérer, en effectuant la pulvérisation cathodique à une température supérieure à  $340^{\circ}$ , obtenir directement le platine blanc. Ce n'est pas le cas comme nous l'indique le chapitre VII.

Le platine noir étant très adsorbant, il était intéressant de vérifier s'il était catalyseur. C'est le but du chapitre VIII.

Le platine noir se transformant par élévation de température en platine usuel, il était nécessaire de tracer, pour ce dernier, la courbe de la variation de résistivité des dépôts en fonction de leur épaisseur de manière à « encadrer » les résultats précédemment obtenus. C'est ce qui a été étudié au chapitre IX.

Il était intéressant de rechercher ce qui se passait quand on changeait la nature du gaz de décharge. Aussi, cette étude a été étendue à des atmosphères de quelques gaz simples : oxygène, azote, hélium et hydrogène. Comme cette recherche forme un tout en soi, et comme nous ne voulons pas trop augmenter le volume de ce travail, elle sera publiée à part.

Néanmoins, nous pouvons déjà dégager de ces recherches un résultat important : pour avoir du platine noir, il faut un mélange d'oxygène et d'azote.

Dans les gaz purs se produisent des phénomènes d'adsorption assez irréguliers.

Ce travail a été fait au laboratoire de Physique Expérimentale du Collège de France. Je tiens à remercier vivement Messieurs Langevin, Bauer et Courtines de m'avoir toujours

encouragé et d'avoir constamment mis à ma disposition tout ce qui était nécessaire à ces recherches particulièrement longues et onéreuses. Mais, je me fais une joie d'exprimer, tout particulièrement, à Monsieur Courtines ma gratitude pour l'aide inlassable et toujours affectueuse qu'il m'a apportée dans ce travail. Je suis très heureux d'exprimer aussi à Messieurs Lepape et Cathala ma reconnaissance pour les conseils si précieux qu'ils m'ont donnés. De plus, il m'est très agréable de signaler l'esprit de sincère et délicate camaraderie qui règne dans ce laboratoire, et qui y rend le travail si agréable.

---

## CHAPITRE PREMIER

### Réalisation de résistances stables.

#### Adsorption par les dépôts.

La première question à résoudre était d'obtenir des résistances de valeur stable pour une température déterminée.

**Réalisation des dépôts.** — La première condition que doit remplir chaque dépôt est d'être homogène quelle que soit son épaisseur.

Pour cela, il est de toute nécessité de le projeter sur un support *soigneusement nettoyé*. La seule méthode de nettoyage m'ayant donné entièrement satisfaction est la suivante <sup>(1)</sup> : la lame est plongée dans de l'acide azotique (même assez fortement dilué) qui est réduit ensuite par quelques gouttes d'alcool à 95°. Il se produit une décomposition, qui demande quelquefois un quart d'heure à s'amorcer spontanément. Cette lame est ensuite lavée à l'eau distillée, puis plongée dans l'ammoniaque, pour être à nouveau lavée abondamment à l'eau distillée. Dans toutes ces manipulations la lame est, naturellement, saisie avec des supports de verre bien propres et non avec les doigts. Les autres modes de nettoyage (mélange sulfo-chromique, condensation de vapeurs d'éther sur la lame) laissent trop souvent subsister soient des traces salines, soient des traces graisseuses, qui ressortent nettement une fois le dépôt fait.

La lame est ensuite déposée toute mouillée sur un support

(<sup>1</sup>) Cette méthode m'a été indiquée par M. Cathala.

de verre (nettoyé lui-même au préalable) reposant sur un cristalliseur. Ce dernier contient de l'anhydride phosphorique et est supporté par trois cales. Enfin, le tout est posé sur une dalle de verre rodée au travers de laquelle passe une tige de laiton servant d'anode (figure 1) et deux passages métalliques supplémentaires dont on verra l'utilité ultérieurement.

Une cloche de verre rodée sur la dalle recouvre l'ensemble et est reliée par une canalisation de verre à une pompe double à palettes. Un fil de platine traverse la partie supérieure de la cloche et se termine par un crochet d'aluminium entouré d'un tube de verre et relié à la cathode. Celle-ci est constituée par une feuille de platine recouvrant un disque d'aluminium de 8 centimètres de diamètre, et est séparée de la plaque devant recevoir la projection par une distance de 2 cm. 5. De plus, la partie supérieure de cette cathode est protégée par une lame de mica pour concentrer la décharge sur la partie inférieure.

Cette décharge est produite par un petit transformateur pouvant donner 4 000 volts au secondaire. Mais, comme nous le verrons plus tard, pour éviter que la plaque support ne soit chauffée pendant la décharge, je n'ai utilisé comme tension aux bornes de la cloche que 650 volts. Un kénotron redresse le courant du circuit et un vide de 0 mm. 02 de mercure donne un espace de Crookes de 1 cm. environ.

Il est à noter, que, lorsque la plaque support se trouve dans l'espace obscur, aucun dépôt ne peut la recouvrir. Une bonne ionoplastie ne se produit que lorsque le support anticathodique est nettement plongé dans la gaine lumineuse entourant la cathode, et se trouve sensiblement sur la surface géométrique dont le pouvoir émissif est maximum, c'est-à-dire très près de l'espace de Crookes.

J'ai pu ainsi obtenir des dépôts très uniformes sur une superficie de 25 cm<sup>2</sup> environ. Ces dépôts n'avaient nullement l'aspect blanc brillant ordinaire du platine, mais étaient noirs et peu réflecteurs. Dans ce chapitre et dans les

suivants, il ne sera question que de ces dépôts que nous désignerons sous le nom de *platine noir*.

En me plaçant dans les mêmes conditions de décharge, je n'ai eu qu'à faire varier le temps de projection pour avoir des dépôts d'épaisseurs différentes.

**Expériences préliminaires.** — Les résistances étudiées ici sont déposées entre deux plages conductrices obtenues par une ionoplastie préalable avec cathode d'or (fig. 2).

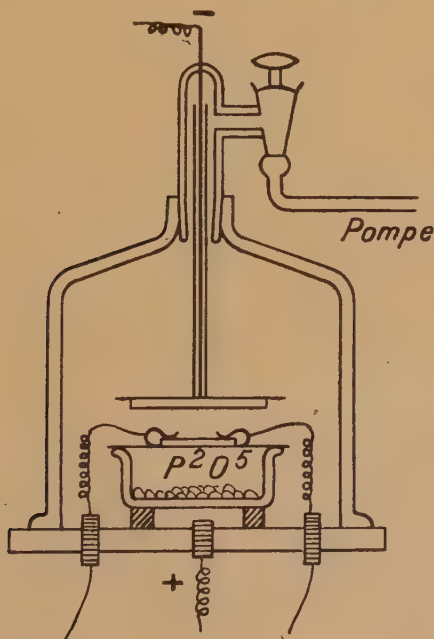


Fig. 1.

Au début de mes expériences, la technique était la suivante :

Dans la cloche précédente (fig. 1) je faisais une première

projection d'or sur une lame <sup>(1)</sup>. Au milieu de celle-ci était disposé un cache de verre protégeant une surface rectangulaire. La projection finie, j'enlevais la cloche, changeais de cathode, enlevais le cache, serrais les deux électrodes d'or par deux pinces dont les mâchoires étaient entourées de papier d'étain ou d'argent et communiquaient aux deux passages supplémentaires. Après projection de platine, je pouvais ainsi mesurer la résistance du dépôt, à l'intérieur même de la cloche. En mettant la cloche en communication avec l'air, la résistance n'était pas stable et variait d'une façon arbitraire.

En faisant le vide, cette résistance diminuait de valeur graduellement : en trois jours, elle passait d'une façon continue de 20 000 à 700 ohms. La projection métallique avait adsorbé de la vapeur d'eau et celle-ci se vaporisait sous l'influence du vide pour être absorbée par  $P^2O^5$ .

En effet, lorsqu'on introduisait dans cette cloche de l'air sec, la résistance ne changeait pas de valeur, mais en y introduisant de la vapeur d'eau, la résistance augmentait rapidement. *Le facteur prépondérant pour la variation de résistance électrique de ces dépôts était donc la vapeur d'eau.*

Il fallait s'en débarrasser. Il était absolument nécessaire, pour poursuivre ces études, de faire une projection de forme géométrique nettement définie dans un milieu parfaitement sec, c'est-à-dire dans une enceinte soigneusement purgée de toute sa vapeur d'eau par vide et chauffage préalables. De plus, cette projection ne pouvait être conservée que dans le vide ou dans une atmosphère sèche ; il fallait pouvoir en mesurer la résistance électrique dans cette enceinte même.

Pour réaliser ces conditions, j'essayai d'abord le dispositif suivant : un tube de cristal de Choisy de 4 cm. de diamètre

(1) L'or donne en effet une « ionoplastie » huit fois plus rapide que le platine à conditions de décharge et de pression identiques.

reçut une argenture chimique intérieure. On enleva, par frottement, lorsque cette argenture était encore humide, une partie de celle-ci. Seuls subsistaient alors deux anneaux séparés par un intervalle devant recevoir le dépôt à étudier. Sur ces anneaux vinrent s'appuyer deux fils de platine soudés préalablement qui formaient ressorts et électrodes. Ensuite, un gros fil de platine de six dixièmes de millimètre de diamètre, devant servir de cathode au cours de la projection, fut soudé suivant l'axe du tube.

J'avais ainsi un tube pouvant être purgé soigneusement avant la projection et le dépôt devait avoir une forme géométrique définie (espace annulaire entre les électrodes d'argent).

Pour débarrasser ce tube de sa vapeur d'eau, je le soudai à une canalisation contenant de l'anhydride phosphorique et je le chauffai à l'aide d'un four électrique pendant 8 heures à 300° sous le vide.

La chauffe terminée, je retirai le four : les électrodes d'argent avaient disparu ! En regardant plus soigneusement tout le long de la canalisation, on pouvait voir des taches d'argent. Cette évaporation de la couche d'argent était tout simplement due à la présence de chlorure de phosphore  $\text{PCl}_5$  dans l'anhydride. Ce chlorure se décomposait, attaquait l'argent pour donner du chlorure, volatil à la température considérée, qui distillait vers les parties froides de l'appareil où il se décomposait à nouveau <sup>(1)</sup>. L'expérience fut facilement refaite en chauffant longtemps sous le vide une feuille d'argent mince avec et sans anhydride phosphorique.

**Dispositif expérimental.** — Aussi, employai-je un autre dispositif. Une plaque de verre rectangulaire ( $18 \times 2$  cm. et par la suite  $18 \times 1$  cm. était recouverte par ionoplastie de deux électrodes d'or (en moyenne 3 000 fois plus épaisses

(1) Cette interprétation m'a été suggérée par M. Cathala.

que les dépôts de platine dont je voulais mesurer la résistivité) entre lesquelles était disposé un espace libre de 1 cm. (plus tard de 2 cm.) devant recevoir la projection de platine (fig. 2). Sur ces plages d'or, je disposais des feuilles d'argent très minces sur lesquelles venaient s'appliquer deux ressorts



Fig. 2.

de nickel ayant chacun un fil de platine soudé à l'argent à son extrémité (fig. 3). Le tout était ensuite introduit dans un tube de cristal de Choisy de 4 cm. de diamètre, de façon que la lame reposât sur deux supports de mica ou qu'elle fût maintenue par deux lames de mica formant ressorts. Dans l'un comme dans l'autre cas, la plage libre était située en face d'une lame d'aluminium recouverte d'une feuille de

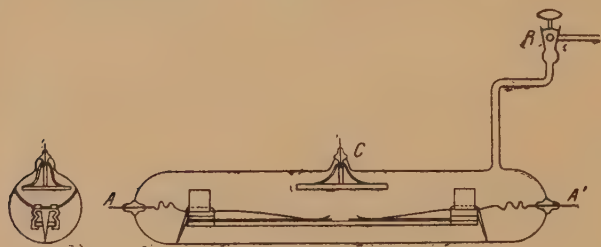


Fig. 3.

platine ( $3 \times 5$  cm.) C soudée au préalable au tube. Cette lame C servait de cathode dans la projection. L'expérience a montré qu'une surface supérieure à la superficie à recouvrir est nécessaire pour que le dépôt soit uniforme; en particulier une cathode filiforme est insuffisante. Ce tube était scellé aux deux extrémités, ne laissant le passage qu'aux fils de platine A et A' servant d'électrodes. Je pouvais faire

le vide au moyen d'un tube latéral relié à un robinet R et à une canalisation.

Pour dessécher le tout avant la projection, j'introduisais le tube dans un four électrique et je faisais deux chauffes de huit heures chacune, sous le vide, à  $350^{\circ}$ .

La projection était faite ensuite, l'anode étant constituée par les deux fils A et A', les deux ressorts correspondants et les deux plages sur lesquelles appuient ces ressorts.

J'ai ainsi obtenu des résistances qui conservées sous le vide, n'ont pas varié de 0,005 en valeur relative pendant douze mois.

#### Influence des corps oxygénés sur de semblables résistances.

— J'ai déjà montré que la vapeur d'eau avait une grande influence sur la résistance électrique de ces couches minces. Ainsi, une fissure se produisit dans deux de mes tubes (à l'une des soudures de platine) provoquant dans chacun d'eux après la projection, une petite rentrée d'air humide. Immédiatement ces deux résistances augmentèrent avec le temps comme le montrent les valeurs portées dans le tableau suivant et traduites par les courbes I et II de la figure (4).

| Temps en jours<br>après l'entrée<br>de l'air humide | Résistance I<br>en ohms $\times 10^3$ | Résistance II<br>en ohms $\times 10^3$ |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|
| 0                                                   | 550                                   | 424                                    |
| 1                                                   | 750                                   | 530                                    |
| 2                                                   | 870                                   | 574                                    |
| 3                                                   | 940                                   | 610                                    |
| 4                                                   | 1010                                  | 620                                    |
| 7                                                   | 1120                                  | 650                                    |
| 144                                                 | 2030                                  | 920                                    |

La tension de décharge aux bornes du tube (660 volts) et l'intensité du courant (1,8 mA.) étaient suffisamment faibles pour que la plaque support ne s'échauffât pas de façon

appréciable, condition indispensable comme nous le verrons plus tard. L'air nécessaire à cette pulvérisation était de l'air provenant d'une réserve latérale dans laquelle il avait été en contact avec de l'anhydride phosphorique pendant 24 heures.

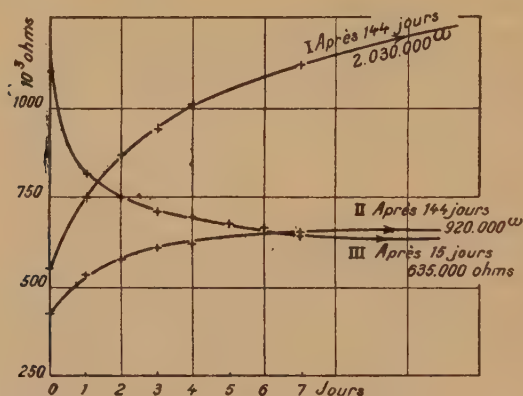


Fig. 4.

Inversement, un autre de mes tubes, mal desséché initialement (chauffé à  $230^{\circ}$  seulement), acheva de le faire après la projection : la vapeur d'eau fixée par le dépôt s'élimina peu à peu. Cette résistance baissa alors et tendit vers la valeur qu'elle aurait dû avoir si la dessiccation avait été bien faite (fig. 4, courbe III).

| Temps en jours<br>après la projection | Résistance III<br>en ohms $\times 10^3$ |
|---------------------------------------|-----------------------------------------|
| 0                                     | 1103                                    |
| 1                                     | 813                                     |
| 2                                     | 756                                     |
| 3                                     | 710                                     |
| 4                                     | 697                                     |
| 5                                     | 678                                     |
| 6                                     | 664                                     |
| 7                                     | 640                                     |
| 15                                    | 635                                     |

Voyant cela, je fis trois dépôts de même épaisseur et de même résistance 7 mégohms et je fis adsorber au premier de la vapeur d'eau, au deuxième de la vapeur d'alcool méthylique anhydre et enfin au troisième du gaz sulfureux anhydre.

De cette façon, j'eus, d'une part, trois couches métalliques très minces de façon que l'influence de l'adsorption (d'autant plus grande que l'épaisseur est plus petite) soit nettement caractérisée et, d'autre part, trois corps oxygénés analogues au point de vue électrique (grand pouvoir inducteur spécifique, dipôle de moment électrique élevé comme, d'ailleurs, tous ceux des corps oxygénés). Je devais alors obtenir des phénomènes comparables.

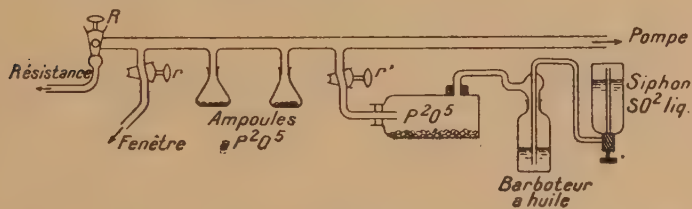


Fig. 5.

1° *Introduction de  $\text{SO}_2$  gazeux.* — Je me servis pour cela du dispositif suivant (fig. 5) : un courant de  $\text{SO}_2$  passait d'abord dans un barboteur à huile de transformateur nous permettant d'en régler le débit, puis sur un tube à dessiccation contenant de l'anhydride phosphorique. Il était ensuite introduit dans la canalisation, soigneusement desséché (ampoules à  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) et finalement rejeté. Avant d'introduire ce gaz sur la résistance, c'est-à-dire d'ouvrir R, j'ai vidé ainsi la moitié d'un siphon d'un litre plein de  $\text{SO}_2$  liquide, de manière à être certain d'avoir affaire à de l'anhydride sulfureux aussi pur que le permet cette technique sommaire. Puis, j'ai ouvert R (les robinets  $r$  et  $r'$  avaient été fermés au préalable) et j'ai introduit ainsi  $\text{SO}_2$  sur la résistance qui était sous le vide.

2° *Introduction de la vapeur d'alcool méthylique anhydre* (fig. 6). — Les ampoules à anhydride de la canalisation pouvaient être isolées au moyen de robinets de manière à éviter la formation de phosphates volatils au moment de l'introduction de l'alcool.

La canalisation étant desséchée, j'ai introduit par le robinet *r* de l'air rigoureusement sec et ouvert R. L'effet thermique dû à la détente adiabatique passé, ma résistance est revenue à sa valeur initiale de 7 mégohms. Puis, de nouveau, j'ai fermé R. J'ai aspiré alors l'alcool anhydride (fraîchement distillé sur de la baryte anhydre) en cassant la

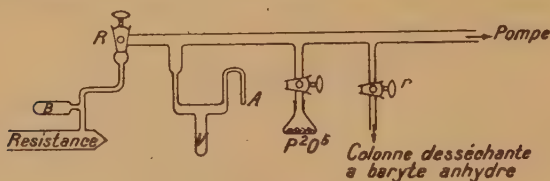


Fig. 6.

pointe A plongée dans l'alcool de manière à l'introduire dans le récipient V (formant siphon) et à resceller A. J'ai ouvert R, fait le vide, et entouré B d'un tampon de coton imbibé de  $\text{SO}^2$  liquide.

Une partie de l'alcool distilla en B et satura le tube de vapeurs.

A son tour, V a été refroidi ainsi qu'une partie de la canalisation pour obliger l'excès d'alcool liquide contenu dans le tube (maintenu à la température de la salle) à redistiller dans la canalisation principale, sans être obligé de chauffer ce tube. De cette façon, seules restaient dans le tube les vapeurs d'alcool à la pression correspondante à la température de la paroi froide.

**Résultats expérimentaux.** — Les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant et traduits par les courbes de

la figure 7, la valeur des résistances étant donnée en mégohms :

|                                              | Initiale-<br>ment | Après une durée d'adsorption de |        |         |               |         |
|----------------------------------------------|-------------------|---------------------------------|--------|---------|---------------|---------|
|                                              |                   | 3 heures                        | 1 jour | 2 jours | 3 jours       | 4 jours |
| eau<br>(vapeur)                              | 7                 | 8,35                            | 10,05  | 11,15   | non mesurable |         |
| CH <sup>3</sup> OH<br>(vapeur<br>et anhydre) | 7                 | 7,8                             | 9,2    | 10      | 10,3          | 10,4    |
| SO <sup>2</sup><br>(vapeur<br>et anhydre)    | 7                 | 7,63                            | 9,3    | 9,8     | 9,85          | 9,9     |

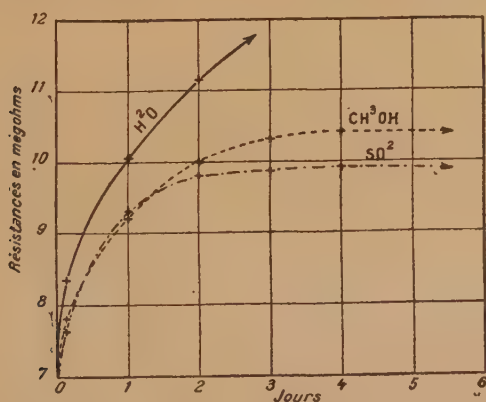


Fig. 7.

On voit que l'adsorption de ces vapeurs fait *croître* la résistance des dépôts de platine. Cependant, cet accroissement est *inégal*.

J'ai voulu faire ensuite l'expérience inverse en chauffant légèrement dans le vide les résistances ayant adsorbé SO<sup>2</sup> et

$\text{CH}^3\text{OH}$  de manière à les purger le mieux possible de ces gaz. Les résistances se sont mises alors à décroître, se rapprochant des résistances initiales.

Pour réobtenir celles-ci, il eut fallu chauffer beaucoup plus et d'autres phénomènes que nous étudierons au chapitre IV auraient alors pris naissance. Les mesures n'auraient plus eu aucun sens.

Les corps hydrogénés (hydrocarbures) ne doivent avoir aucune influence sur de semblables résistances, car, dans ce cas, la graisse de mes robinets aurait agi et je n'aurais pu avoir de résistances constantes dès l'instant où la projection était terminée.

---

## CHAPITRE II

### Mesure de l'épaisseur des couches minces de platine noir.

Les déterminations de résistivité nécessitent entre autres la mesure de l'épaisseur des dépôts. Cette mesure est facile lorsque les dépôts sont assez épais pour être pesés. Mais la surface de ces dépôts est toujours de l'ordre du centimètre carré. Il en résulte que la balance ne permet d'atteindre avec précision que des épaisseurs assez fortes (250 millimicrons au minimum, si l'on désire une précision finale de 1 0/0). On peut cependant descendre au-dessous de cette limite par l'intermédiaire des mesures de transparence, effectuées pour une radiation bien déterminée, à la condition que cette transparence ait été reliée au préalable à l'épaisseur par le moyen de la balance, sur des dépôts identiques à ceux que l'on utilise pour les mesures de résistivité, mais dont la superficie est accrue en proportion de la diminution d'épaisseur, de telle façon que la masse de métal déposée reste pondérable avec précision.

J'ai donc été tout naturellement conduit à dresser la courbe qui, de 10 millimicrons à 275 millimicrons, relie l'épaisseur des dépôts à ses propriétés absorbantes pour la raie verte ( $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ ) du mercure, propriétés qui sont traduites par la notion de *densité optique* définie de la façon suivante :

Considérons un faisceau de lumière monochromatique d'intensité  $I_0$  tombant normalement sur une lame d'épaisseur  $a$ , et dont le *pouvoir réflecteur est nul*.

L'intensité  $I_1$  transmise sera :

$$I_1 = I_0 \cdot e^{-\frac{a}{k}},$$

$\frac{1}{k}$  étant le coefficient d'absorption pour la radiation considérée.

On appelle densité optique l'expression :

$$D = \log \frac{I_0}{I_1} = \frac{1}{k} \times a.$$

Si le coefficient  $\frac{1}{k}$  est indépendant de l'épaisseur  $a$ , la courbe liant l'épaisseur  $a$  et la densité optique  $D$  est une droite passant par l'origine.

Mais la question se complique un peu quand le dépôt est doué d'un pouvoir réflecteur  $R$  (pour la radiation considérée). Dans ce cas la densité optique  $D$  (mesurée à l'aide de nicols ou d'un coin de verre neutre par exemple) sera égale à :

$$D = -\log(1 - R) + \frac{1}{k} \times a \quad (1)$$

1° Si l'épaisseur  $a$  est suffisamment grande (supérieure à 80  $m\mu$ ) pour que  $R$  ne varie pas avec l'épaisseur, la relation restera linéaire mais la droite ne passera plus par l'origine.

Pour  $D = 0$  :

$$\frac{1}{k} \times a' = \log(1 - R)$$

et l'abscisse correspondante  $a'$  <sup>(1)</sup> nous permettra d'estimer (assez grossièrement d'ailleurs)  $R$ .

2° Si l'épaisseur  $a$  est inférieure à 80  $m\mu$  (Fabry et Buisson (28), Hulburt (21)) le pouvoir réflecteur diminue avec l'épaisseur. La relation (1) cessera donc d'être linéaire, et

(1) L'abscisse  $a'$  est négative puisque  $(1 - R)$  étant plus petit que 1, son logarithme est négatif. Cette abscisse serait donc obtenue en extrapolant la droite expérimentale.

chaque mesure de densité devra entraîner une mesure du pouvoir réflecteur correspondant à l'épaisseur.

Aussi, pour éviter d'avoir à effectuer cette double mesure, me suis-je servi du dispositif suivant, qui a été mis à ma disposition par l'Institut d'optique :

J'ai pris un coin photométrique de platine obtenu par pulvérisation cathodique (900 volts de tension aux bornes de la chambre de pulvérisation) en inclinant la lame support par rapport à la cathode. Je l'ai étalonné en le comparant à un coin de verre neutre, directement en densité optique (à l'aide d'un microphotomètre de Fabry) *et sans tenir*



Fig. 8.

*compte du pouvoir réflecteur.* Pour une épaisseur  $a_1$  du coin, si je trouvais alors une valeur  $D$  de la densité optique, j'avais (fig. 8) :

$$D = -\log(1 - R_1) + \frac{a_1}{k_1} = -\log(1 - R_1) + \frac{x_1 \times \operatorname{tg} \alpha}{k_1}$$

$R_1$  étant le pouvoir réflecteur correspondant à l'épaisseur  $a_1$  et  $\frac{1}{k}$  son coefficient d'absorption.

Ensuite, au lieu et place du verre neutre, pour obtenir les densités des lames de platine dont l'épaisseur était connue, je me suis servi de ce coin. J'avais pour une même valeur de la densité  $D$  :

$$D = -\log(1 - R) + \frac{x_1 \times \operatorname{tg} \alpha}{k_1} = -\log(1 - R) + \frac{a}{k}$$

$R$  étant le pouvoir réflecteur de la lame et  $\frac{1}{k}$  son coefficient d'absorption.

D'où :

$$a = \frac{k}{k_1} \times \operatorname{tg} \alpha \times x_1 + k \times \log \left( \frac{1-R}{1-R_1} \right).$$

Si l'on pouvait admettre que les deux projections (savoir : celle qui a produit le coin de comparaison et celle qui a fourni le dépôt à mesurer) ont été obtenues dans des conditions identiques, la densité optique de la lame à mesurer ne serait compensée que par la région du coin photométrique dont l'épaisseur est la même que celle de notre dépôt, en sorte que *en ce point*, le pouvoir réflecteur du coin photométrique (variable d'un point à l'autre) est le même que celui de la lame étudiée. Absorption et pouvoir réflecteur sont les mêmes simultanément. La correction :

$$k \times \log \left( \frac{1-R}{1-R_1} \right)$$

est nulle.

En pratique, les deux dépôts de platine ne sont pas tout à fait obtenus dans les mêmes conditions. Comme le montre chaque partie de ce travail, les propriétés des dépôts varient beaucoup avec la façon dont ils sont obtenus. Notons, cependant, que la correction ne porte ici que sur des logarithmes et que la précision des mesures photométriques ne permet d'assurer que la deuxième décimale. Aussi, comme on pourra le voir par la suite, cette correction, malgré la légère différence des dépôts, est négligeable puisque la courbe expérimentale :

$$a = \frac{k}{k_1} \times \operatorname{tg} \alpha \times x,$$

passe bien par l'origine.

Après étalonnage, une mesure directe de la longueur  $x$  (pour le coin utilisé et pour celui-ci seulement) me donnait directement la valeur de l'épaisseur  $a$ .

Pour effectuer l'étalonnage du coin de comparaison, j'étais obligé d'avoir des lames d'épaisseur connue.

Pour cela, ayant fait un dépôt d'épaisseur  $a$  sur une plaque de verre de superficie  $S$ , j'ai déterminé à l'aide d'une microbalance, la masse  $p$  du métal déposé. L'épaisseur  $a$  m'était donnée immédiatement par la relation :

$$a = \frac{p}{21,4 \times S}.$$

21,4 étant la densité du platine.

**Obtention des dépôts.** — A l'aide du dispositif décrit au chapitre précédent, j'ai pu obtenir des dépôts très uniformes sur une superficie de 25 cm<sup>2</sup>.

Ces dépôts avaient un aspect bleu-noir par réflexion, brun par transparence et étaient peu réflecteurs.

En me plaçant dans des conditions de décharge identiques je n'avais qu'à faire varier le temps de projection pour avoir des dépôts d'épaisseurs différentes.

**Mesure de l'épaisseur des dépôts.** — La masse  $p$  était déterminée par pesées de la plaque support avant et après la projection, il fallait prendre ce support de masse suffisamment faible pour rester dans la zone de sensibilité de la microbalance.

Aussi, ai-je utilisé des lames de couvre-objets de microscope : environ 5 cm.  $\times$  5 cm.

Après nettoyage et séchage dans le vide, la plaque était pesée. Après un deuxième nettoyage, elle était recouverte du dépôt et repesée ensuite.

Ces pesées étaient faites à l'aide d'une microbalance (à 0 mg. 005 près comme erreur absolue pour chaque pesée). La poussée d'Archimède n'intervenait pas ici, le corps étant en platine, comme les poids servant aux mesures. Seules

peuvent intervenir *à priori* et faiblement les variations de la pression atmosphérique, si elles sont importantes.

Appelons alors :  $\alpha$  la masse spécifique de l'air à la température et à la pression atmosphérique au moment de la détermination de la masse  $X$  de la plaque nue,  $\alpha'$  celle existant au moment de la détermination de la masse  $X + p$ ,  $p$  étant la masse du dépôt. Soient  $M$  et  $M'$  les masses étalonnées de platine équilibrant respectivement  $X$  et  $X + p$ , et  $\delta$  et  $d$  les densités du verre et du platine. Nous aurons la relation :

$$X \times \left( \frac{\alpha - \alpha'}{\delta} \right) + p \times \left( 1 - \frac{\alpha'}{d} \right) = M' \times \left( 1 - \frac{\alpha'}{d} \right) - M \times \left( 1 - \frac{\alpha}{d} \right)$$

Calculons les écarts  $\alpha - \alpha'$ .

Pour la première série de pesées, en tenant compte de la tension de vapeur d'eau de l'atmosphère, la pression atmosphérique était :

$$\begin{array}{ll} h = 753 \text{ mm. } 3 \text{ } 11^0 & \\ \text{Pour la 2}^{\text{e}} \text{ série : } & h = 772 \text{ mm. } 2 \text{ } 11^0 5 \\ \text{Pour la 3}^{\text{e}} \text{ série : } & h = 774 \text{ mm. } 7 \text{ } 11^0 \end{array}$$

Donc entre la première et la troisième séries (maximum d'écart pour  $h$ ).

$$\alpha' - \alpha = + 0,001293 \times \frac{2,14 \times 27^3}{284 \times 76} = 0,000035$$

pour ces écarts de pression et pour les masses mises en jeu, on voit que la différence  $\alpha' - \alpha$  est suffisamment petite pour être négligée.

Comme la superficie  $S$  de la plaque pouvait être déterminée avec toute la précision voulue, l'erreur relative  $\frac{da}{a}$  commise sur l'épaisseur  $a$  était égale à celle  $\frac{dp}{p}$  commise sur la pesée. Or, l'erreur absolue commise dans la détermination du poids  $p$  de chaque dépôt était de 0 mg. 01 et le dépôt le

plus faible pesait 3 mg. 14, on voit que l'erreur  $\frac{dp}{p}$  était inférieure à  $\frac{1}{300}$ .

**Mesure de la densité optique des dépôts.** — J'ai mesuré la densité optique relative <sup>(1)</sup> correspondante à chacun de ces dépôts en utilisant le microphotomètre de Fabry avec la raie verte du mercure. Après chaque mesure, la lame support était débarrassée à chaud au moyen de l'eau régale de son dépôt de platine, soigneusement lavée et séchée dans le vide, de façon que je puisse retrancher de la valeur trouvée directement, la densité de la lame de verre supportant le dépôt.

La densité optique de la projection était alors déterminée à 0,01 près comme erreur absolue.

**Relation entre l'épaisseur et la densité optique relative des dépôts.** — Finalement, j'ai pu réunir les valeurs correspondantes :

| Epaisseurs $a$<br>en $m\mu$ ( $10^{-7}$ cm.) | Densités optiques<br>relatives $D$ | $k = \frac{a}{D}$ |
|----------------------------------------------|------------------------------------|-------------------|
| 51,5                                         | 0,81                               | 63,5              |
| 63,8                                         | 1,01                               | 63,1              |
| 88,7                                         | 1,40                               | 63,3              |
| 101,6                                        | 1,60                               | 63,5              |
| 121,3                                        | 1,91                               | 63,5              |
| 134,9                                        | 2,13                               | 63,3              |
| 147,1                                        | 2,31                               | 63,6              |

c'est-à-dire que nous avons une *relation linéaire* (fig. 9) :

$$a = 63,4 \times D$$

<sup>(1)</sup> Les densités mesurées n'étaient en effet que relatives puisque le coin de comparaison avait été étalonné volontairement sans tenir compte du pouvoir réflecteur (voir p. 19).

représentée par la figure 9 où  $a$  est donné en  $m\mu$  ( $10^{-7}$  cm.).

L'erreur commise sur  $k$  est négligeable. En effet, calculons l'erreur relative commise sur l'épaisseur d'un dépôt ayant comme densité optique 0,8 :

$$\frac{da}{a} = \frac{3}{6.340} + \frac{1}{80} = \frac{1}{2.100} + \frac{1}{80}.$$

Donc, pour les faibles épaisseurs (les seules pour lesquelles cette méthode de mesure puisse s'appliquer, les fortes épais-

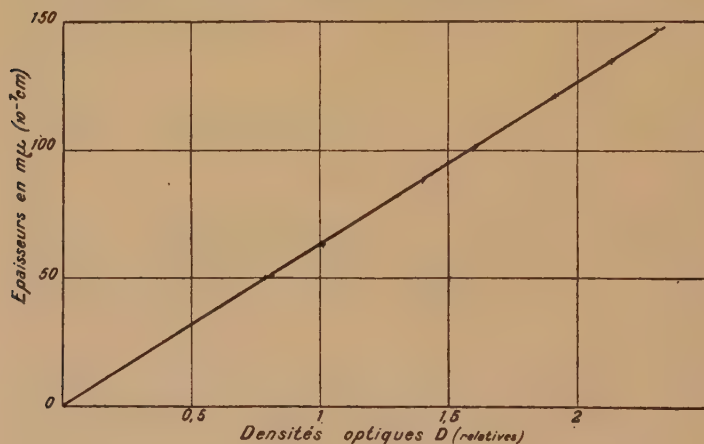


Fig. 9.

seurs pouvant être mesurées directement par la méthode pondérale) les autres erreurs sont négligeables vis-à-vis de celle commise nécessairement sur l'opacité.

On peut déterminer ainsi les épaisseurs des dépôts en mesurant simplement leur densité optique, en commettant la même erreur relative que celle commise sur les mesures optiques. Cependant il faut remarquer que *cette relation ne peut s'appliquer qu'aux dépôts de platine possédant les propriétés qui seront énumérées aux chapitres suivants.*

### CHAPITRE III

#### Variation de la résistivité des couches minces de platine noir avec l'épaisseur.

Ayant à ma disposition une méthode me permettant d'obtenir des résistances stables, il m'était facile d'étudier la variation de la résistivité électrique des couches minces de platine en fonction de leur épaisseur. Il me suffisait pour cela de construire autant de tubes que j'avais besoin de points pour déterminer la courbe expérimentale.

Chacun de ces tubes devait subir les préparations décrites au chapitre premier. La résistance une fois construite et ajustée (en faisant varier le temps de projection) à la valeur désirée, le tube était brisé, ses dimensions mesurées ainsi que son épaisseur et la résistivité du dépôt m'était donnée par la relation :

$$\rho = R \times \frac{a \times l}{L},$$

où  $R$  était la résistance du dépôt,  $a$  son épaisseur,  $l$  et  $L$  respectivement sa largeur et sa longueur.

**Mesure de l'épaisseur des dépôts.** — J'ai déterminé l'épaisseur des dépôts relativement minces (jusqu'à 250 m $\mu$ ) en mesurant leur densité optique. Mais il ne pouvait plus être question de cette méthode pour des dépôts épais, donc opaques. Je me suis servi alors de la méthode pondérale.

La masse des dépôts devenait en effet suffisamment grande pour que l'erreur relative commise sur la pesée soit inférieure à  $\frac{1}{200}$ .

Pour cela, la plaque de verre supportant le dépôt était soigneusement coupée au diamant entre les plages d'or (après avoir bien entendu mesuré  $l$  et  $L$ ) (fig. 2). Comme les coupures n'étaient jamais parfaitement rectilignes, qu'il se formait toujours quelques « bavures », la mesure de la superficie de la partie de dépôt devant être pesée devenait délicate. Je connaissais bien avec toute l'approximation désirée la surface du rectangle sans les irrégularités, mais il m'était impossible de déterminer directement la valeur de celles-ci.

Aussi, ai-je utilisé pour cela la méthode suivante :

A l'aide d'un appareil à agrandissements, je projetais sur une feuille de papier homogène la plaque que je devais peser. Je dessinais cet agrandissement avec ses irrégularités. En appelant  $\alpha$  et  $\alpha'$  les longueurs respectives de l'objet et de l'image, le rapport d'homothétie existant entre les deux était  $\lambda = \frac{\alpha'}{\alpha}$ . Je découpais ensuite une bande de papier ayant  $\alpha'$  cm. de longueur et 1 cm. de largeur (c'est-à-dire une superficie de  $s_1 = \alpha' \text{ cm}^2$ ), puis les irrégularités.

Je pesais : 1° la bande de  $\alpha' \text{ cm}^2$ , masse  $p_1$  ;

2° les irrégularités, masse  $p_2$ .

La superficie réelle  $s_2$  de ces irrégularités m'était alors donnée par la relation (1) :

$$s_2 = \frac{s_1 \times p_2}{p_1 \times \lambda^2} = \frac{p_2}{p_1} \times \frac{\alpha^2}{\alpha'^2},$$

et je connaissais ainsi avec toute la précision voulue la superficie de ma plaque à peser.

A l'aide d'une microbalance, je pesais le dépôt avec sa plaque support  $\left( \frac{1}{200} \text{ mg. comme erreur absolue} \right)$ . Je fai-

(1) Bien entendu, j'aurais pu tenir compte de la distorsion toujours existante de l'appareil à agrandissement. Mais cela serait intervenu comme une correction de correction.

sais disparaître le dépôt à l'aide de l'eau régale à chaud, je rinçais la plaque, je la séchais sous le vide et je la repesais nue. La différence me donnait donc le poids du dépôt avec une erreur absolue de  $\frac{1}{100}$  mg. c'est-à-dire une erreur relative au plus égale à  $\frac{1}{300}$ .

J'obtenais immédiatement l'épaisseur  $a$  en faisant le quotient de la masse du dépôt par le produit de sa superficie et de la densité du platine.

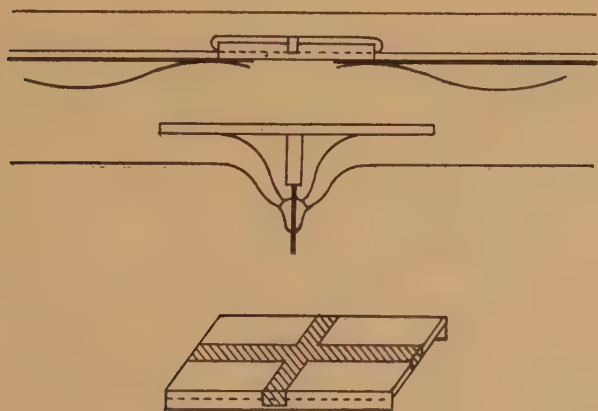


Fig. 10.

**Détermination de la résistance.** — Une difficulté survint pour les fortes épaisseurs. Comme la projection durait longtemps, la lame support se recouvrait de platine sur ses bords et sur sa partie inférieure. Le dépôt n'avait alors plus de forme géométrique définie et l'on avait des variations atteignant le  $\frac{1}{20}$  comme valeur relative.

Pour obvier à cet inconvénient, j'ai retourné mes tubes (fig. 10) et ai introduit dans chacun d'eux au moment de sa fabrication un cache constitué de la façon suivante : une plaque de verre de même largeur que le support (1 cm.) mais

plus longue que le dépôt était recouverte d'une feuille de mica repliée sur les côtés. Le tout était maintenu solide par une croix d'acier ajustée sur le verre. A l'aide d'un aimant de magnéto, à travers le tube extérieur de chaque appareil je plaçais ce cache de façon que la lame de verre protège le derrière de la plaque-support et que les deux rebords de mica en protègent le côté pendant la projection. Celle-ci terminée, je n'avais plus qu'à déplacer ce cache, toujours à l'aide d'un aimant, au moment de faire la mesure définitive de la résistance.

**Résultats expérimentaux.** — En prenant ces différentes précautions j'ai obtenu les résultats donnés par le tableau suivant en appelant  $\rho_0$  la résistivité du platine usuel ( $10^{-5}$  ohm-cm.) (fig. 11).

|                                                                        | Epaisseurs $a$<br>en $m\mu$ ( $10^{-7}$ cm.) | Résistivité<br>en ohms-cm. | $2 \log \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)$ |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------|
| Méthode<br>optique                                                     | 4,4                                          | 7,54                       | 11,754                                      |
|                                                                        | 9,9                                          | 4,2                        | 11,25                                       |
|                                                                        | 17,4                                         | 2,68                       | 10,856                                      |
|                                                                        | 18,4                                         | 2,7                        | 10,862                                      |
|                                                                        | 21,5                                         | 2,54                       | 10,808                                      |
|                                                                        | 22,8                                         | 2,39                       | 10,756                                      |
|                                                                        | 30,1                                         | 2,00                       | 10,602                                      |
|                                                                        | 70,2                                         | 0,43                       | 9,266                                       |
|                                                                        | 103,3                                        | 0,122                      | 8,172                                       |
|                                                                        | 154                                          | 0,0199                     | 6,598                                       |
|                                                                        | 211,5                                        | 0,00251                    | 4,799                                       |
|                                                                        | 242                                          | $8,42 \cdot 10^{-4}$       | 3,850                                       |
| Méthode<br>par<br>pesées                                               | 243,4                                        | $8,41 \cdot 10^{-4}$       | 3,850                                       |
|                                                                        | 262                                          | $5,36 \cdot 10^{-4}$       | 3,458                                       |
|                                                                        | 270,5                                        | $4,796 \cdot 10^{-4}$      | 3,362                                       |
|                                                                        | 305,8                                        | $4,195 \cdot 10^{-4}$      | 3,245                                       |
|                                                                        | 1320                                         | $4,19 \cdot 10^{-4}$       | 3,24                                        |
| $\rho_0 = 10^{-5}$ ohm-cm. = Résistivité moyenne du platine ordinaire. |                                              |                            |                                             |

On voit que le raccordement des deux méthodes (optique et pondérale) de mesure de l'épaisseur des dépôts se fait avec toute la précision voulue.

La loi expérimentale valable entre 10 mμ et 1320 mμ est représentée par la courbe ci-dessous (fig. 11) que l'on peut décomposer en deux régions d'équations :

$$2 \log \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right) = 11,48 - 0,0315 \times l$$

et :

$$2 \log \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right) = 3,245$$

reliées entre 237 mμ et 285 mμ par une très petite zone curviligne qui ne peut être représentée par une formule hyperbolique.

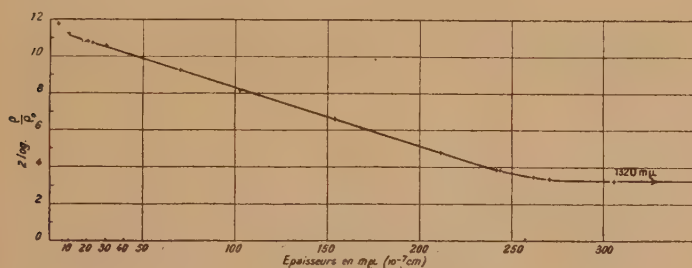


Fig. 11.

Au delà de 285 mμ le métal peut donc être considéré comme massif. *Mais ce n'est pas le platine auquel nous sommes habitués* : sa résistivité, égale à  $4,19 \times 10^{-4}$  ohm-cm, est 42 fois plus forte que la résistivité moyenne du platine ordinaire. De plus, il a une apparence noirâtre, d'où le nom de noir de platine, par opposition à l'aspect brillant du platine ordinaire. Cette forme de platine est *adsorbante*, *résistante* et, comme nous le verrons plus tard, *catalytique*.

La résistivité de ces dépôts (en particulier pour les faibles épaisseurs) subit donc une augmentation énorme. Il ne s'agit pourtant pas là de particules disposées d'une façon irrégulière, discontinue, et séparées par des coupures placées arbitrairement, augmentant la résistance de ces projections.

Je n'aurais pu avoir dans ces conditions deux résistivités comparables pour une même épaisseur et mes résultats n'auraient pas eu cette régularité. De plus, l'influence de l'adsorption, qui fait croître la résistance serait inverse de celle que l'on doit prévoir (« bouchages » de fissures au moyen d'un enrobant plus ou moins conducteur).

Enfin les plus forts grossissements microscopiques ne permettent pas de déceler un grain.

Un autre fait important est la forme exponentielle de la loi qui représente la variation de résistivité entre 10 m $\mu$  et 237 m $\mu$ . S'il était possible d'admettre que l'action déformatrice de surface est localisée dans deux couches d'épaisseur constante laissant entre elles un métal d'épaisseur variable ayant les propriétés du métal compact, la loi de variation serait :

$$c - c_0 = \frac{c_1 - c_0}{c} \varepsilon,$$

formule dans laquelle  $c_0$  désigne la conductivité moyenne du métal compact,  $\varepsilon$  l'épaisseur de la couche perturbée,  $c_1$  sa conductivité moyenne.

Cette formule est nettement différente de celle que nous observons. Il en résulte *que déjà pour l'épaisseur de 600 atomes (240 m $\mu$ ) l'action déformatrice s'exerce jusqu'au centre de la couche* <sup>(1)</sup>.

---

<sup>(1)</sup> On peut rapprocher ce fait des résultats obtenus par Sørensen (50) qui trouve, pour le nickel, une épaisseur critique de 200 m $\mu$ .

## CHAPITRE IV

### Etude des dépôts de platine noir en fonction de la température.

*Dans toutes les pulvérisations précédentes, la plaque-support recevant le dépôt n'était pas chauffée de façon appréciable pendant la projection, la tension de décharge étant faible.*

*Mais, en chauffant les dépôts après l'opération qui les a produits (chauffage effectué sous le vide), on détermine une évolution de leur résistance <sup>(1)</sup>. Comme nous allons le voir, elle croît de façon réversible, quand la température augmente. Puis, sitôt que la température atteint un certain seuil, la résistance évolue à température constante, de façon irréversible. Elle décroît continuellement, tendant vers une certaine limite. En augmentant à nouveau la température, les mêmes phénomènes se reproduisent.*

On obtient ainsi une série de points de transformation et ce n'est qu'à 340° que les films ont une résistivité comprise dans les limites que les tables assignent à la résistivité du platine usuel. Les amplitudes de ces diverses transformations isothermes irréversibles sont inégales.

Inversement, si l'on ne prend pas au cours de la décharge, les précautions que nous avons dites, on obtient directement

(1) ANDANT (43), le premier, a mis en évidence ce phénomène. JOLIO (44), la même année que moi (1928), a observé des résultats analogues, et enfin BRAUNSFURTH (45) a pu retrouver, pour ses dépôts, le point de transformation de 340°.

la forme de dépôt stable à la température que le support atteint, pendant cette décharge.

**Appareillage.** — Les dépôts étaient fabriqués en utilisant des tubes à projection analogues à ceux qui ont été décrits, en prenant les mêmes précautions de purgeage et en évitant soigneusement que, pendant tout le temps que durait la projection, la plaque support ne chauffe appréciablement.

Comme nous l'avons déjà vu, ces dépôts avaient une résistance stable et indépendante de la pression, mais ils étaient extrêmement sensibles aux phénomènes d'adsorption. Il fallait donc les chauffer dans le vide sans les sortir de leur enveloppe de verre.

Pour cela, le tube à projection était introduit en entier dans un four électrique horizontal. Les sorties A et A', permettant de mesurer la résistance du dépôt, étaient reliées au pont de Wheatstone par une ligne terminée par deux fils de platine, pour réduire les effets thermo-électriques. Cette ligne, bien entendu, avait une résistance connue, déduite des résultats que nous allons donner.

Pour réaliser autant que possible l'équilibre de température entre l'intérieur du four et celui du tube à projection, je me suis astreint à ne chauffer que très lentement (la température croissait d'un degré toutes les 20 minutes, en moyenne). Cette précaution était nécessaire, la chaleur ne se propageant à l'intérieur du tube que par les électrodes A et A' et non directement.

De cette façon, je pouvais noter la valeur de la résistance du dépôt pour chaque température atteinte.

De plus, il était indispensable que je puisse stabiliser la température à une valeur bien déterminée et cela grâce à un appareil peu encombrant. Je me suis servi d'un thermomètre régulateur à mercure construit de la façon suivante (fig. 12) : une tige capillaire coudée était soudée à une ampoule de pyrex formant réservoir à mercure et introduite dans le

four. Un fil de tungstène était soudé dans ce réservoir. Dans la partie supérieure du capillaire, une autre tige plus fine s'enfonçait de façon que l'extrémité arrive à l'orifice de ce capillaire. Je réglais la quantité de mercure introduite dans ce thermomètre de façon que le niveau du mercure arrivât à l'orifice du capillaire à la température voulue  $t$ . Les deux électrodes A et B étaient reliées à un circuit : accumulateur, relai ; ce circuit se fermait par le mercure. Le relai coupait

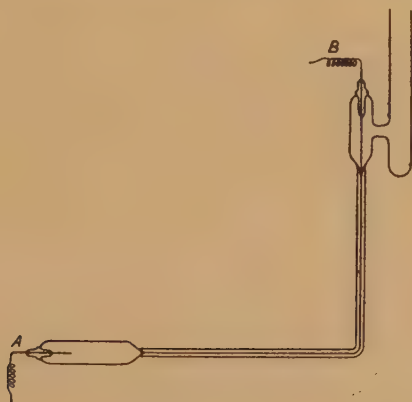


Fig. 12.

alors la chauffe du four. Celui-ci se refroidissait. Le mercure se contractait dans le régulateur, le contact était supprimé, le relai, désarmé, fermait à nouveau le circuit de chauffe du four. Une capacité de 5 microfarads, branché en A et B, absorbait l'étincelle de rupture et supprimant la pollution du mercure, permettait un usage presque indéfini de cet appareil.

En réglant les dimensions du capillaire et du réservoir convenablement, j'ai pu avoir ainsi des températures stables à un degré près ce qui était suffisant.

De cette façon, j'ai pu maintenir jour et nuit mes dépôts à des températures stables et étudier ainsi leurs évolutions isothermes.

Dans tout ce qui va suivre, nous n'aurons affaire qu'à des dépôts dont *l'épaisseur est supérieure à celle (287 m $\mu$ ) qui correspond au métal massif.*

**Résultats.** — De cette façon, j'ai pu suivre plusieurs dépôts de platine noir et les transformer par paliers successifs en platine usuel.

Les températures des seuils de transformation se retrouvent parfaitement à un degré près d'un tube à l'autre. Il est d'ailleurs probable que ces seuils ne sont pas très fins et s'étendent sur un degré.

*Dans quatre séries d'expériences indépendantes, les transformations ont été comparables à  $\frac{3}{100}$  près. Bien entendu pour un même seuil, les vitesses de transformation seront d'autant plus grandes que l'on éloignera davantage la température de chauffe de celle du seuil. Mais à condition de ne pas atteindre un autre seuil les paliers seront les mêmes à l'approximation donnée.*

Nous n'avons donc qu'à suivre l'évolution d'un de ces dépôts, les températures des transformations isothermes étant, pour ce tube, celles des seuils. Dans ces transformations, le temps zéro est pris au moment où le seuil correspondant est atteint.

1° *Chauffe de 18° à 53°.*

| Températures | Résistances<br>en ohms | Températures         | Résistances<br>en ohms |
|--------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| 18°          | 24,17                  | 50°                  | 24,402                 |
| 20           | 24,18                  | 48                   | 24,385                 |
| 23           | 24,20                  | 46                   | 24,37                  |
| 25           | 24,22                  | Stable 16 heures (1) |                        |
| 28           | 24,241                 | 49                   | 24,39                  |
| 30           | 24,25                  | 51                   | 24,41                  |
| 35           | 24,29                  | 52                   | 24,415                 |
| 38           | 24,31                  | 53                   | 24,42                  |
| 41           | 24,33                  | 53                   | 24,39                  |
| 45           | 24,36                  |                      | 1 minute après         |
| 48           | 24,383                 |                      | 24,33 4 »              |
| 50           | 24,40                  |                      | 24,26 5 »              |
| 51           | 24,41                  |                      | 24,20 6 »              |

## Isotherme 53°.

| Résistances<br>en ohms | Temps en heures | Résistances<br>en ohms | Temps en heures |
|------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|
| 24,42                  | 0               | 21,03                  | 144             |
| 23,25                  | 1               | 21,00                  | 158             |
| 22,96                  | 2               | 20,93                  | 181             |
| 22,64                  | 3               | 20,88                  | 205             |
| 21,93                  | 23,5            | 20,85                  | 227             |
| 21,60                  | 49              | 20,80                  | 270             |
| 21,42                  | 63              | 20,80                  | 305             |
| 21,11                  | 118             |                        |                 |

(1) En se servant de gaz simples (oxygène, azote, hélium ou hydrogène) comme gaz de décharge le résultat est différent. Pendant leur formation, les dépôts adsorbent le gaz de décharge. Lorsqu'on les chauffe et lorsqu'on stabilise la température à une valeur prise arbitrairement, leur résistance diminue isothermiquement pour tendre vers une valeur limite fonction de la température de l'isotherme. Corrélativement, le gaz occlus se dégage d'autant plus que cette température est élevée. A 500°, on n'a pas encore pu obtenir le platine ordinaire (platine blanc), et les couches de platine sont « crevées », « déchirées » par les dégagements de gaz adsorbés. Aron (55) est un des premiers qui aient réellement mis en évidence ce phénomène.

Nous voyons que de  $18^{\circ}$  à  $52^{\circ}$ , la résistance évolue de façon parfaitement réversible. Son coefficient de température est alors

$$\alpha_1 = \frac{0,25}{36 \times 24,17} = 2,87 \times 10^{-4}$$

c'est-à-dire beaucoup plus faible que celui du platine usuel ( $38 \times 10^{-4}$ ). Mais, à partir de  $53^{\circ}$ , elle diminue isothermiquement avec le temps de manière irréversible et tend vers une valeur limite parfaitement stable à la température considérée (fig. 13).

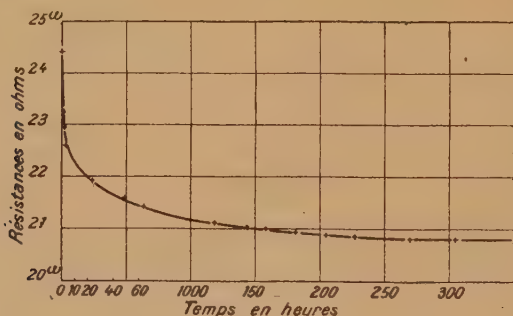


Fig. 13.

Pendant tout le temps que dure cette évolution isotherme, le dépôt dégage un peu de gaz et, comme nous le verrons en détail, il est nécessaire de maintenir un vide aussi rigoureux que possible dans le tube à projection. Sans cela cette variation est gênée, sinon complètement arrêtée.

Le dépôt qui, jusqu'à  $52^{\circ}$ , était insensible aux variations de pression le devient de façon assez notable.

De plus, si au milieu de cette transformation, nous cessons de chauffer pour revenir à la température ordinaire, la résistance diminue et conserve une valeur stable à température constante, valeur évidemment inférieure à la résistance qu'avait initialement la couche à la température ordinaire.

Si on élève à nouveau la température jusqu'à 53°, la résistance revient à la valeur qu'elle avait à cette température et continue à évoluer comme si la chauffe n'avait pas été interrompue.

2° de 53° à 83°.

| Températures | Résistances<br>en ohms | Températures | Résistances<br>en ohms |
|--------------|------------------------|--------------|------------------------|
| 53°          | 20,80                  | 80°          | 20,96                  |
| 57           | 20,82                  | 81           | 20,968                 |
| 60           | 20,84                  | 82           | 20,975                 |
| 69           | 20,89                  | 83           | 20,98                  |
| 73           | 20,92                  | »            | 20,93 1 minute après   |
| 78           | 20,95                  | »            | ,86 2 »                |

Nous trouvons donc un deuxième seuil à 83°. De 53° à 83°, la résistance évoluant réversiblement en fonction de la température a comme coefficient de température :

$$\alpha_2 = \frac{0,18}{30^\circ \times 20,80} = 2,884 \times 10^{-4},$$

valeur légèrement plus élevée que celle  $\alpha_1$  relative aux variations comprises entre 18° et 53°. Dans cet intervalle (53°-83°) le dépôt est de plus devenu insensible aux variations de pression.

*Isotherme 83° (courbe 14).*

| Résistances<br>en ohms | Temps<br>en heures | Résistances<br>en ohms | Temps<br>en heures |
|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| 20,98                  | 0                  | 18,96                  | 142                |
| 20,61                  | 1                  | 18,87                  | 179                |
| 20,52                  | 2                  | 18,82                  | 201                |
| 19,97                  | 18                 | 18,80                  | 215                |
| 19,90                  | 22                 | 18,75                  | 260                |
| 19,62                  | 41                 | 18,74                  | 272                |
| 19,57                  | 45                 | 18,70                  | 344                |
| 19,35                  | 68                 | 18,68                  | 378                |
| 19,25                  | 71                 | 18,65                  | 416                |
| 19,08                  | 108                | 18,65                  | 507                |
| 19,04                  | 120                |                        |                    |

Cette transformation donne naissance à un autre dégagement gazeux et est sensible aux variations de pression.

Là encore, comme d'ailleurs dans toutes les transformations qui vont suivre, lorsqu'on diminue la température pour

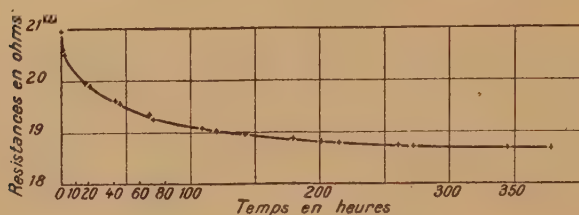


Fig. 14.

revenir ensuite à 83° la résistance reprend la valeur qu'elle avait avant le refroidissement et l'évolution continue comme si rien ne s'était passé.

3° De 83° à 97°.

| Températures | Résistances en ohms | Températures | Résistances en ohms |
|--------------|---------------------|--------------|---------------------|
| 83°          | 18,65               | 95°          | 18,85               |
| 85           | 68                  | 96           | 87                  |
| 90           | 77                  | 97           | 89                  |
| 93           | 82                  | 97           | 88                  |

Entre ces températures, la résistance évoluant toujours réversiblement, a comme coefficient de température :

$$\alpha_3 = \frac{0,24}{18,65 \times 14} = 9,19 \times 10^{-4},$$

plus élevé que le précédent  $\alpha_2$  et à fortiori que  $\alpha_1$ .

A 97° cette transformation évolue comme le montre la courbe (15) en tendant vers une nouvelle valeur limite.

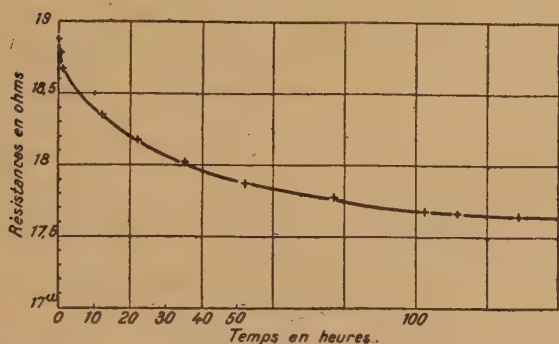


Fig. 15.

*Isotherme 97°.*

| Résistances<br>en ohms | Temps<br>en heures | Résistances<br>en ohms | Temps<br>en heures |
|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| 18,89                  | 0                  | 17,89                  | 52                 |
| 78                     | 0,5                | 76                     | 77                 |
| 69                     | 1                  | 69                     | 102,5              |
| 35                     | 12                 | 68                     | 112                |
| 19                     | 22                 | 67                     | 129                |
| 02                     | 35                 | 67                     | 160                |

Cette transformation donne lieu elle aussi à un dégagement gazeux, mais très faible. Elle devient de plus beaucoup moins sensible aux variations de pression.

*De 97° à 114°.*

| Résistances<br>en ohms | Températures | Résistances<br>en ohms | Températures |
|------------------------|--------------|------------------------|--------------|
| 17,67                  | 97°          | 17,96                  | 111°         |
| 17,805                 | 100          | 98                     | 113          |
| 86                     | 104          | 18,00                  | 114          |
| 94                     | 108          | 17,98                  | 114          |

Cette augmentation réversible de la résistance en fonction de la température a donc comme coefficient de température :

$$\alpha_4 = \frac{0,33}{17,67 \times 17^{\circ}} = 10,98 \times 10^{-4},$$

*plus élevé que les autres coefficients déjà trouvés.*

A  $114^{\circ}$ , la résistance diminue de façon toujours irréversible en fonction du temps, en tendant vers un nouveau palier (courbe 16).

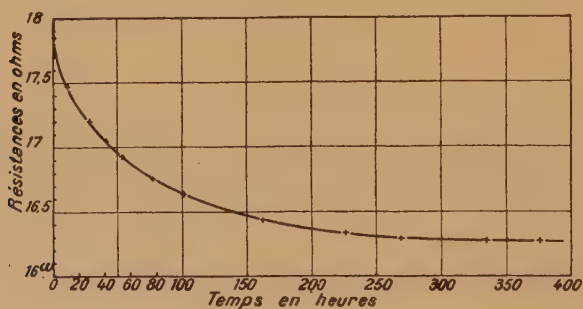


Fig. 16.

*Isotherme 114°.*

| Résistances<br>en ohms | Temps<br>en heures | Résistances<br>en ohms | Temps<br>en heures |
|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| 18,00                  | 0                  | 16,64                  | 101                |
| 17,85                  | 1                  | 16,44                  | 162                |
| 17,47                  | 11                 | 16,34                  | 226                |
| 17,20                  | 28                 | 16,30                  | 269                |
| 17,05                  | 41                 | 16,28                  | 335                |
| 16,93                  | 53                 | 16,27                  | 376                |
| 16,76                  | 77                 | 16,27                  | 451                |

Cette variation ne produit aucun dégagement gazeux et corrélativement cesse d'être sensible aux variations de pression.

De 114° à 140°.

| Températures | Résistances<br>en ohms | Températures | Résistances<br>en ohms |
|--------------|------------------------|--------------|------------------------|
| 114°         | 16,27                  | 135°         | 16,66                  |
| 120          | 375                    | 139          | 74                     |
| 125          | 47                     | 140          | 76                     |
| 130          | 57                     | 140          | 75                     |

Cette nouvelle augmentation de la température produit une nouvelle augmentation de résistance qui admet comme coefficient de température :

$$\alpha_5 = \frac{0,49}{16,27 \times 26} = 11,58 \times 10^{-4},$$

de valeur toujours plus élevée.

A 140°, cette résistance évolue énormément et tend vers une nouvelle valeur limite (moitié moindre de la valeur initiale à cette température). Cette transformation ne donne plus de dégagement gazeux et est toujours indépendante de la pression (courbe 17).

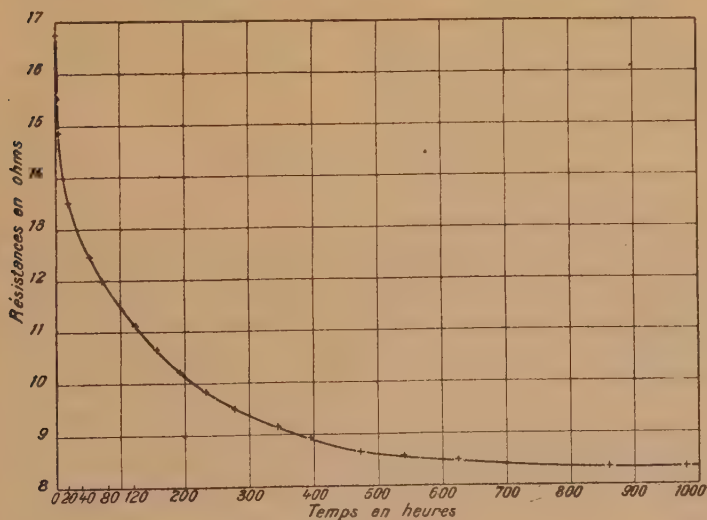


Fig. 17.

*Isotherme 140°.*

| Résistances<br>en ohms | Temps<br>en heures | Résistances<br>en ohms | Temps<br>en heures |
|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| 16,76                  | 0                  | 10,23                  | 191                |
| 16,01                  | 1                  | 9,84                   | 231                |
| 15,52                  | 2                  | 9,50                   | 277                |
| 15,15                  | 3                  | 9,16                   | 344                |
| 14,86                  | 4                  | 8,94                   | 396                |
| 13,51                  | 18                 | 8,65                   | 473                |
| 12,46                  | 52                 | 8,58                   | 541                |
| 12,00                  | 71                 | 8,50                   | 624                |
| 11,12                  | 122                | 8,32                   | 860                |
| 10,66                  | 156                | 8,32                   | 995                |

*4° De 140° à 241°.*

Le palier une fois atteint, si l'on continue d'augmenter la température, on trouve un autre seuil à 241°.

A 140°, la résistance était de 8  $\omega$  32 ; à 241°, elle mesure 9  $\omega$  58. Le nouveau coefficient de température a donc une valeur de :

$$\alpha_6 = \frac{1,26}{8,32 \times 101} = 14,99 \times 10^{-4},$$

*plus élevée que les précédentes.*

A 241° ce dépôt évolue, à nouveau, considérablement et de manière toujours irréversible. Cette transformation ne donne pas non plus de dégagement gazeux et est indépendante de la pression (courbe 18).

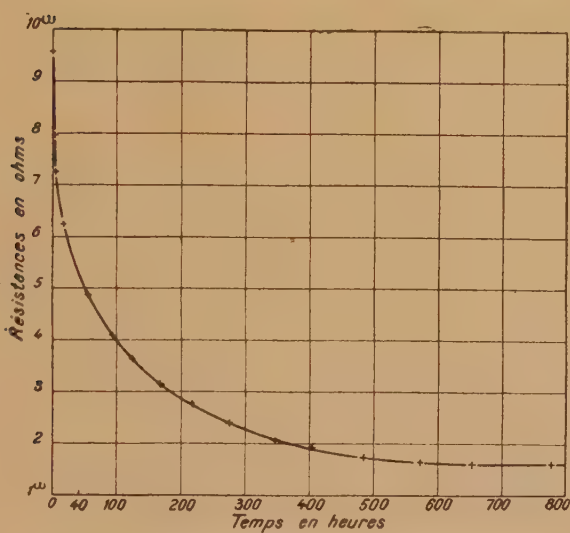


Fig. 18.

*Isotherme 241°.*

| Résistances<br>en ohms | Temps<br>en heures | Résistances<br>en ohms | Temps<br>en heures |
|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| 9,58                   | 0                  | 3,14                   | 168                |
| 8,51                   | 1                  | 2,76                   | 217                |
| 7,97                   | 2                  | 2,38                   | 275                |
| 7,58                   | 3                  | 2,06                   | 346                |
| 7,26                   | 4                  | 1,92                   | 404                |
| 6,25                   | 16                 | 1,75                   | 482                |
| 4,87                   | 56                 | 1,66                   | 570                |
| 4,09                   | 93                 | 1,61                   | 652                |
| 3,62                   | 125                | 1,61                   | 774                |

5° De 241° à 340°.

La transformation précédente achevée, continuons d'augmenter la température. Jusqu'à 340° la résistance évolue normalement :

à 241° elle était de 1,61 ; à 340° elle mesure 2,05 c'est-à-dire qu'elle a comme nouveau coefficient de température :

$$\alpha_7 = \frac{0,44}{1,61 \times 99} = 27,61 \times 10^{-4},$$

mais, à 340°, elle diminue isothermiquement pour tendre assez rapidement vers un nouveau palier (courbe 19).

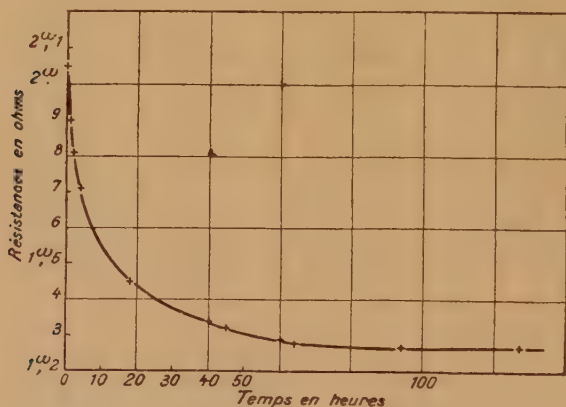


Fig. 19.

*Isotherme 340°.*

| Résistances<br>en ohms | Temps<br>en heures | Résistances<br>en ohms | Temps<br>en heures |
|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| 2,05                   | 0                  | 1,32                   | 45                 |
| 1,90                   | 1                  | 1,29                   | 60                 |
| 1,81                   | 2                  | 1,28                   | 64                 |
| 1,71                   | 4                  | 1,27                   | 94                 |
| 1,45                   | 18                 | 1,27                   | 127                |
| 1,34                   | 40                 |                        |                    |

Cette transformation ne produit aucun dégagement gazeux et est indépendante de la pression.

Si, ensuite nous élevons la température, la résistance croît normalement.

En ramenant le dépôt à la température de la salle (21°) il a comme résistance 0  $\omega$  65, c'est-à-dire qu'il admet comme coefficient de température :

$$\alpha_8 = \frac{0.62}{0.65 \times 319} = 29,90 \times 10^{-4},$$

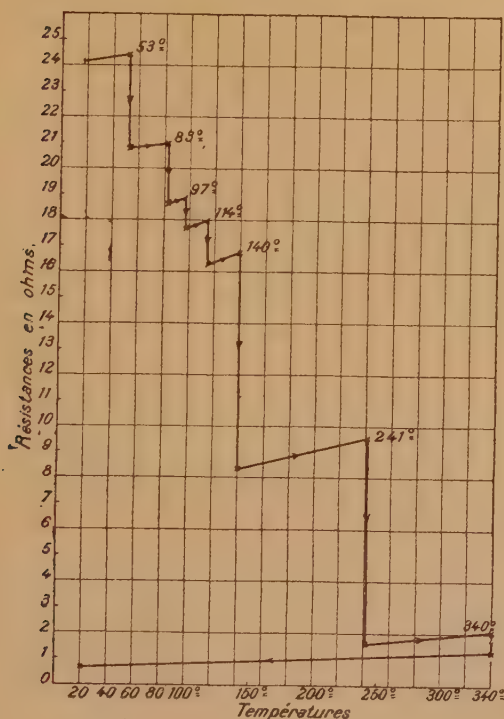


Fig. 20.

très voisin de celui donné par les tables pour le platine usuel.

Ce dépôt présente alors l'aspect blanc du platine ordinaire; vu au microscope, il est continu, sans poche ni hirsutités. Sa résistance est insensible aux variations de pression et à l'humidité. On pourrait donc penser qu'il a perdu tout pouvoir adsorbant.

Sa résistivité est de

$$\rho = 1,39 (5) \times 10^{-5} \text{ ohm-cm.}$$

c'est-à-dire a une valeur comprise dans celles que les tables assignent au platine ( $0,8$  à  $1,6 \times 10^{-5}$  ohm-cm.).

En résumé nous avons obtenu le platine usuel en partant du platine noir par chauffage de ce dernier. Mais cette transformation n'est pas continue; elle a lieu par « sauts » isothermes et l'on trouve ainsi 7 seuils de transformation :  $53^{\circ}$ ,  $83^{\circ}$ ,  $97^{\circ}$ ,  $114^{\circ}$ ,  $140^{\circ}$ ,  $241^{\circ}$  et  $340^{\circ}$  comme le montre la courbe (20).

Entre les points de transformation, le dépôt possède des propriétés nettement définies. Le coefficient de variation de résistance en fonction de la température augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche du métal usuel, pour prendre finalement une valeur très voisine de celle donnée par les tables (1).

Lorsque l'on fait une projection cathodique sans se préoccuper d'éviter l'échauffement de la plaque support, on obtient la forme stable du dépôt à la température atteinte par la plaque support au cours de la décharge (2).

(1) Il est intéressant de rapprocher ce fait des résultats obtenus par Mlle Collet et Foex (49) et de ceux obtenus par Haas et Woogdt (51). Les premiers ont montré qu'il existait des variétés magnétiques différentes de platine. Aux basses températures, dans les mêmes conditions de champ, quatre échantillons différents possédaient des moments différents :

8, - 9,5, 11 et 13 magnétons.

Les seconds ont mis en évidence, eux aussi, plusieurs variétés de platine dont la conductibilité, aux basses températures, variait très nettement d'un échantillon à l'autre.

On peut aussi rapprocher ces variations de propriétés du platine par élévation de température aux résultats obtenus par Ingersoll et Vienney (52) sur des lames de nickel obtenues par pulvérisation cathodique. A froid, ils obtenaient des lames non ferro-magnétiques. En chauffant ces lames, leur résistance diminuait et elles devenaient ferro-magnétiques.

(2) ANDAN (43).

De même, si l'on chauffe volontairement, au cours de la décharge, le tube à projection, on obtient la forme de dépôt stable correspondante à la température de chauffe. Cependant, comme nous le verrons, ceci cesse d'être vrai pour des températures relativement élevées (300°) des phénomènes d'adsorption apparaissant alors.

---

## CHAPITRE V

### Etude de la variation des transformations isothermes $53^{\circ}$ , $83^{\circ}$ et $97^{\circ}$ en fonction de la pression.

Nous avons vu que pour les seuils  $53^{\circ}$ ,  $83^{\circ}$  et  $97^{\circ}$ , les transformations correspondantes dépendaient de la pression : lorsque celle-ci augmentait au cours de l'évolution, cette dernière était modérée, arrêtée, ou changeait de sens suivant l'importance de cette augmentation. Par contre avant que le dépôt n'ait atteint  $53^{\circ}$ , il était parfaitement insensible aux variations de pression.

Pour mieux mettre en évidence ce phénomène, j'ai pris un dépôt vers la fin de son évolution à  $83^{\circ}$  et j'ai fait rentrer de l'air sec à la pression atmosphérique dans le tube à projection.

Immédiatement, on voyait s'interrompre la décroissance de la résistance, puis celle-ci augmentait comme le montre la courbe (21).

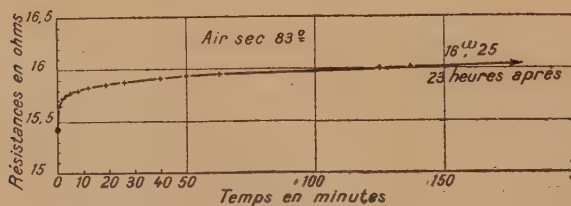


Fig. 21.

83° Air sec (pression atmosphérique).

| Résistances<br>en ohms | Temps<br>en minutes | Résistances<br>en ohms | Temps<br>en minutes |
|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| 15,42                  | 0                   | 15,89                  | 32                  |
| 64                     | 1                   | 91                     | 40                  |
| 71                     | 2                   | 92                     | 45                  |
| 74                     | 3                   | 93                     | 50                  |
| 77                     | 5                   | 95                     | 63                  |
| 79                     | 8                   | 16,01                  | 125                 |
| 82                     | 12                  | 02                     | 137                 |
| 83                     | 14                  | 03                     | 146                 |
| 85                     | 19                  | 25                     | 23 heures           |
| 87                     | 26                  |                        |                     |

La transformation avait changé de sens et la résistance tendait lentement vers une limite, qu'elle n'avait pas encore atteint 23 heures après.

Cette évolution croissante s'interrompt lorsqu'on fait le vide à nouveau.

Le phénomène inverse se produit, la résistance diminue isothermiquement en fonction du temps et descend au-dessous de sa valeur initiale; le palier qu'elle aurait dû atteindre en suivant normalement son évolution se trouve dépassé (courbe 22).

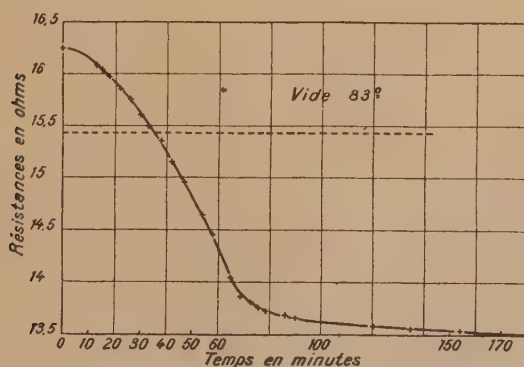


Fig. 22.

83° vide.

| Résistances<br>en ohms | Temps<br>en minutes | Résistances<br>en ohms | Temps<br>en minutes |
|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| 16,25                  | 0                   | 14,04                  | 65                  |
| 08                     | 13                  | 13,86                  | 69                  |
| 04                     | 15                  | 81                     | 71                  |
| 15,97                  | 18                  | 78                     | 73                  |
| 86                     | 22                  | 75                     | 76                  |
| 75                     | 26                  | 72                     | 79                  |
| 61                     | 30                  | 68                     | 86                  |
| 49                     | 33                  | 66                     | 90                  |
| 35                     | 38                  | 64                     | 96                  |
| 15                     | 42                  | 57                     | 121                 |
| 07                     | 44                  | 55                     | 135                 |
| 14,95                  | 47                  | 52                     | 154                 |
| 64                     | 55                  | 50                     | 173                 |
| 45                     | 58                  |                        |                     |

Ramené à 21°, le dépôt a une résistance de 12  $\omega$  74, stable sous le vide.

Faisons alors rentrer à cette température (21°) de l'air sec à la pression atmosphérique. De nouveau, la résistance augmente :

| Résistances<br>en ohms | Temps<br>en minutes |
|------------------------|---------------------|
| 12,74                  | 0                   |
| 12,796                 | 21                  |
| 12,80                  | 24                  |

Donc, après avoir subi l'opération précédente, *les propriétés ne sont plus indépendantes de la pression, même à la température ordinaire, où, pourtant, le dépôt était, initialement, insensible à cette pression.*

Si nous reportons tout l'appareil plein d'air sec à 83°, la résistance du dépôt reprend une valeur de 13  $\omega$  90, qui, comme il fallait s'y attendre, est plus forte que celle du der-

nier palier (13  $\omega$  50) et cette résistance recommence à augmenter en fonction du temps (courbe 23).

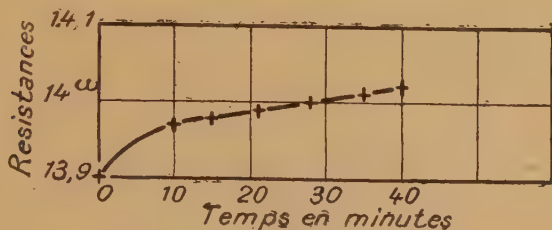


Fig. 23.

83° (air).

| Résistances<br>en ohms | Temps<br>en minutes | Résistances<br>en ohms | Temps<br>en minutes |
|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| 13,90                  | 0                   | 14,00                  | 28                  |
| 97                     | 10                  | 01                     | 35                  |
| 98                     | 15                  | 02                     | 40                  |
| 99                     | 21                  |                        |                     |

Refaisons alors le vide. La résistance décroît à nouveau en fonction du temps mais non plus instantanément : il s'écoule un léger temps, pendant lequel l'évolution est presque arrêtée (courbes 24 et 25).

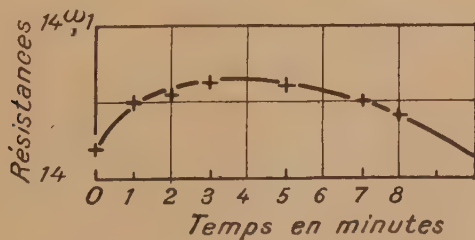


Fig. 24.

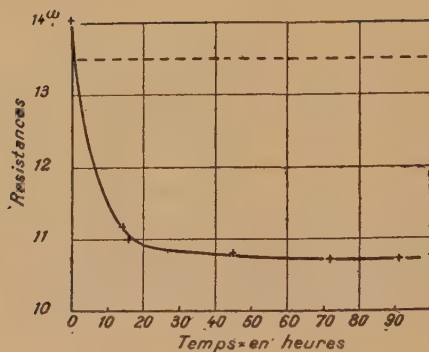


Fig. 25.

*Vide à 83°.*

| Résistances<br>en ohms | Temps<br>en minutes | Résistances<br>en ohms | Temps<br>en heures |
|------------------------|---------------------|------------------------|--------------------|
| 14,02                  | 0                   | 11,18                  | 14 h. 15 min.      |
| 14,05                  | 1                   | 11,02                  | 15 h. 30 min.      |
| 14,05 (5)              | 2                   | 10,81                  | 45                 |
| 14,06 (3)              | 3                   | 10,72                  | 72                 |
| 14,06                  | 5                   | 10,72                  | 91                 |
| 14,05                  | 7                   |                        |                    |
| 14,04                  | 8                   |                        |                    |

On peut recommencer plusieurs fois l'opération : une rentrée d'air sec entraîne une adsorption par le dépôt, avec augmentation légère de résistance. Le pompage est suivi d'évaporation de gaz occlus et produit une diminution de la résistance. On s'aperçoit qu'après chacune de ces opérations, la résistance diminue de plus en plus, le palier atteint après dégorgement étant inférieur à celui qui existait avant la rentrée d'air.

Le dépôt, par ce jeu, tend vers le platine usuel, mais la diminution de résistance devient de plus en plus faible. Après 7 opérations, la résistance qui était de 10  $\omega$  72, est

ainsi arrivée à la valeur de  $9 \omega 44$  (tandis que seule, la première opération avait amené cette résistance de  $15 \omega 42$  à  $13 \omega 50$ ).

A nouveau, faisons alors une rentrée d'air. Comme précédemment, la résistance augmente (courbe 26).

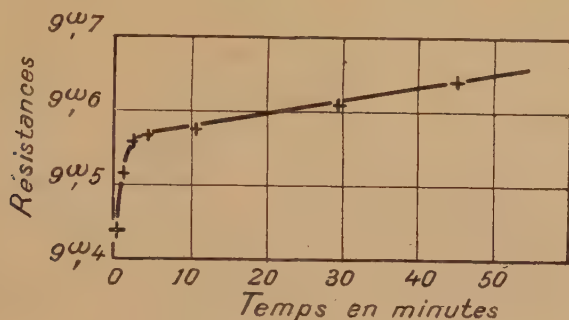


Fig. 26.

| Résistances<br>en ohms | Temps<br>en minutes | Résistances<br>en ohms | Temps<br>en minutes |
|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| 9,44                   | 0                   | 9,58                   | 10,30 sec.          |
| 52                     | 1                   | 61                     | 29,30 sec.          |
| 56                     | 2                   | 64                     | 45                  |
| 57                     | 4                   |                        |                     |

puis refaisons le vide : comme d'habitude, après quelques minutes, la résistance diminue en fonction du temps. Mais, le nouveau palier étant atteint, la résistance au lieu de rester stable tend à nouveau vers le palier précédent. Tout se passe, comme si, la cause perturbatrice ayant cessé, le dépôt revenait vers une nouvelle forme stable.

Par suite d'une cause fortuite, la chauffe se trouve interrompue après cette série de mesures. Le tube, avec son dépôt, est donc ramené à la température ambiante ( $19^{\circ}$ ).

La résistance mesure alors  $8 \omega 595$  et est stable en fonction de la température *et de la pression*.

Reportons la température à  $83^{\circ}$ . La résistance sous le vide est alors de  $9 \omega 32$  (valeur précédente  $9 \omega 40$ ), mais n'est pas stable : elle évolue très lentement.

| Résistances<br>en ohms | Temps<br>en jours | Résistances<br>en ohms | Temps<br>en jours |
|------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| 9,32                   | 0                 | 9,01                   | 5                 |
| 9,325                  | 1                 | 9,03                   | 6                 |
| 9,318                  | 2                 | 9,03                   | 7                 |
| 9,01                   | 4                 | 9,03                   | 10                |

Faisons une rentrée d'air. Comme le tableau suivant nous le montre, l'adsorption ne se fait plus de la même manière : la résistance, au lieu d'augmenter brutalement, commence par décroître pour tendre ensuite vers un palier de valeur très peu supérieure à la résistance initiale (courbe 27).

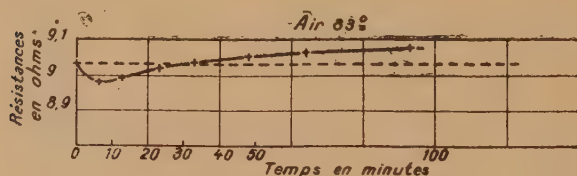


Fig. 27.

| Résistances<br>en ohms | Temps<br>en minutes | Résistances<br>en ohms | Temps<br>en minutes |
|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| 9,03                   | 0                   | 9,034                  | 33                  |
| 8,98                   | 6                   | 9,05                   | 48                  |
| 8,99                   | 12,30               | 9,062                  | 64                  |
| 9,02                   | 23                  | 9,075                  | 93                  |

Refaisons le vide. La valeur minimum étant atteinte, la résistance tend à nouveau vers son ancienne valeur (courbe 28).

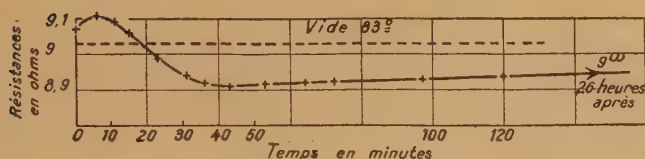


Fig. 28.

| Résistances<br>en ohms | Temps<br>en minutes | Résistances<br>en ohms | Temps<br>en minutes |
|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| 9,075                  | 0                   | 8,91                   | 43                  |
| 105                    | 6                   | 915                    | 53                  |
| 09                     | 11                  | 92                     | 64                  |
| 06                     | 15                  | 925                    | 72                  |
| 8,99                   | 23                  | 93                     | 97                  |
| 8,94                   | 31                  | 94                     | 120                 |
| 8,92                   | 36                  | 9,00                   | 26 heures           |

On ne peut donc espérer par ce jeu de variation de pression atteindre le platine usuel, puisqu'il fait tendre la résistance vers une limite définie, différente de la valeur connue pour le platine usuel. Mais ce phénomène est loin d'être négligeable; il modifie à lui seul la nature du dépôt à un point tel qu'on amène isothermiquement sa résistance de  $15 \omega 42$  à  $8 \omega 995$ .

Cette variation anormale détruit, en partie, l'effet habituel produit par les autres « seuils ». Une semblable résistance saute, en effet, les points de transformation  $97^\circ$  et  $114^\circ$ , subit à peine l'influence de celui de  $140^\circ$  et ne redevient normale que pour le seuil de  $241^\circ$ .

**Hypothèses.** — L'explication de ces différents phénomènes est contenue dans la réponse à cette question : qu'est au juste la structure du platine noir? En quoi est-elle différente de celle du platine usuel?

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées. Elles peuvent se classer de la façon suivante :

1<sup>o</sup> Association pendant la décharge de l'atome de platine avec un ou plusieurs atomes étrangers (combinaison chimique).

Comme nous le verrons au chapitre suivant, cette hypothèse est à rejeter (tout au moins comme explication des propriétés électriques). Le phénomène est d'ordre purement physique.

2<sup>o</sup> Altération portant sur l'atome de platine pris en lui-même, atome qui change de structure ou de situation.

3<sup>o</sup> Association de l'atome avec un ou plusieurs atomes du même métal pour former une molécule complexe ou une micelle colloïdale.

4<sup>o</sup> Associations cristallines.

Il paraît difficile dans l'état actuel de mon travail de décider entre ces dernières possibilités. Résumons les raisons qui valent pour et contre chacune de ces hypothèses.

1<sup>o</sup> L'hypothèse qui fait appel à des variations de l'atome de platine, pris en lui-même paraît difficile à rattacher à des raisons connues.

2<sup>o</sup> L'hypothèse de « grains » complexes (structure colloïdale) est en accord avec la teinte des dépôts qui est brune par transmission dans le platine noir et suppose par conséquent un grain plus gros. Elle est appuyée par les phénomènes d'adsorption. Par contre, l'extrême régularité des résultats qui, bien que complexes, sont reproductibles, l'existence de points de transformation bien définis semblent difficiles à concilier avec cette hypothèse.

3<sup>o</sup> Structure cristalline. Je dois dire que cette interprétation me paraît plus plausible. L'examen aux rayons X a montré que la forme microcristalline est la forme habituelle des métaux. De nombreux auteurs ont obtenu par pulvérisation cathodique des dépôts métalliques biréfrin-

gents, et qui, par conséquent, auraient une structure bien définie, différente de celle du métal ordinaire <sup>(1)</sup>.

Dans notre cas, il pourrait s'agir, par exemple, de particules atomiques <sup>(2)</sup> allongées suivant un axe et présentant un doublet électrique permanent suivant cet axe. Ces particules, pendant la projection, arriveraient orientées par le champ électrique perpendiculairement à la plaque support. Elles formeraient alors un dépôt de structure cristalline.

Le libre parcours moyen des électrons libres serait plus faible dans le sens normal au moment électrique et plus fort dans le sens de ce dernier. Corrélativement, la résistivité serait plus forte dans le premier cas que dans le second. La résistivité du platine ordinaire serait une moyenne entre ces deux nombres très différents.

Cet édifice cristallin ne se modifierait en fonction de la température que lorsque son énergie interne serait suffisante, donc par paliers. Mais pourquoi plusieurs ?

Les couches adsorbant des gaz de 53° à 97°, on conçoit que les molécules gazeuses en s'évadant du métal sous l'influence du vide bouleversent cet édifice dans une certaine mesure et le fassent tendre vers le métal amorphe.

Il est évident qu'un examen aux rayons X pourrait décider pour ou contre cette hypothèse. Mais des difficultés techniques insurmontables se présentent lorsque l'on désire, pour ne pas altérer la structure de la couche (chapitre premier) opérer en l'absence de vapeur d'eau, c'est-à-dire en laissant le dépôt dans son tube à projection.

Peut-être les rayons électroniques plus maniables, donneront-ils la possibilité de résoudre cette question. Il sera indispensable, alors, de ne pas échauffer la couche par le voisinage d'une cathode chaude ou par une décharge

(<sup>1</sup>) KUND (1), DESSAU (2), MAURIN (14), HOULLEVIGUE (17), KALLER (32).

(<sup>2</sup>) VON HIPPEL (41), TH. BAUM (42), HENRIOT et GOCHE (48).

trop intense. On devra éviter également de le recouvrir de vapeurs métalliques.

Cependant, l'état actuel de la question permet d'expliquer la très grande diversité des résultats obtenus par les nombreux chercheurs sur les propriétés électriques des couches minces de platine. Elle provient de l'existence de toutes les formes intermédiaires entre deux variétés de dépôts : le dépôt noir et le dépôt brillant.

---

## CHAPITRE VI

### Analyse des gaz dégagés par le platine noir à ses différents points de transformation.

Nous avons déjà vu que les premiers points de transformation donnaient naissance à de faibles dégagements gazeux. Il était intéressant de vérifier s'il n'y avait aucune relation simple entre ces gaz et le dépôt autrement dit, de savoir si ces gaz étaient dus à un peu d'occlusion, ou étaient dus à une transformation chimique se passant à l'intérieur du dépôt à la température considérée. En d'autres termes, l'adsorption se fait-elle en proportions définies ?

**Préparation du dépôt.** — Il fallait que le dépôt ait la plus grande masse possible (de manière à recueillir le plus grand volume de gaz) et qu'il n'y ait pas d'autres métaux à l'intérieur du tube. Les tubes à projection précédemment décrits ne pouvaient donc convenir.

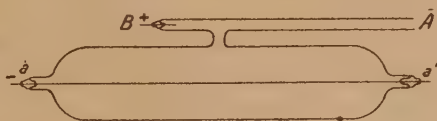


Fig. 29.

Pour répondre à ces conditions, j'ai utilisé un tube de cristal de Choisy (4 cm. de diamètre, 30 cm. de longueur) (fig. 29) dans lequel un fil de platine de 0 mm. 6 de diamètre était soudé axialement. Ce fil devait servir de cathode pendant la projection.

On pouvait faire le vide dans l'appareil au moyen d'un tube A soudé latéralement et comportant un petit fil de platine B devant servir d'anode. De cette façon, après la projection, je devais avoir un dépôt homogène sur toute la superficie intérieure du gros tube, c'est-à-dire une surface de dépôt relativement importante.

Avant de souder l'appareil à la canalisation principale, j'ai nettoyé l'intérieur comme j'avais l'habitude de le faire pour les autres dépôts (vapeurs nitreuses, eau distillée, ammoniacque et, à nouveau, eau distillée) et l'ai ensuite soudé à la canalisation de manière à sécher et à purger (2 chauffes de 8 heures à  $350^{\circ}$ ) le tout sous le vide.

Une fois le tube refroidi, j'ai fait une projection, utilisant comme gaz de décharge de l'air ayant séjourné pendant 24 heures en présence d'anhydride phosphorique et contenu dans un réservoir latéral voisin. La tension était fixée à 640 volts et l'intensité à 1,8 mA. afin que le tube ne soit pratiquement pas échauffé par la projection.

**Montage pour recueillir les gaz dégagés.** — La projection terminée et le tube complètement vidé de son gaz de décharge, cet appareil a été soudé à une trompe à mercure à remontage automatique, du modèle courant. Cette trompe présentait cependant une particularité. En effet, si bien construits soient ces appareils, il ne permettent pas habituellement d'avoir un vide parfait. Arrivées à une certaine limite, les bulles gazeuses deviennent trop petites pour être entraînées par le mercure dans le capillaire de chute, qui a ordinairement 2 mm. de diamètre. Elles adhèrent au verre et ne tombent plus.

On pourrait songer alors à diminuer le diamètre de ce capillaire. Mais la vitesse de chute des gouttes de mercure ainsi que leur poids, se trouveraient diminués considérablement, et l'appareil, déjà lent à faire le vide, deviendrait inutilisable.

Aussi avons-nous placé deux capillaires en parallèle : l'un, comme à l'ordinaire, de 2 mm. de diamètre intérieur, l'autre de 1/2 mm. de diamètre seulement (fig. 30).

Le premier nous servait à faire un vide préalable, le deuxième ne pouvant pas fonctionner, la pression étant trop forte. Puis, la pression limite étant atteinte, le second se mettait à fonctionner de lui-même. L'idéal serait d'ailleurs

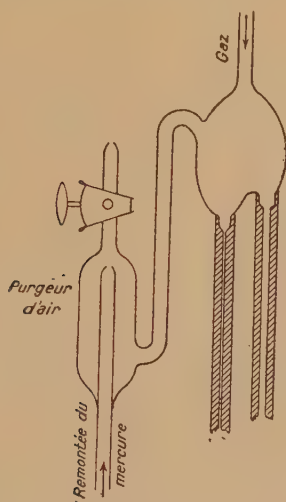


Fig. 30.

de rendre ces deux capillaires complètement indépendants l'un de l'autre. De cette façon, on parvient très bien à éteindre toute trace de décharge dans un tube de Plücker servant de témoin.

Après avoir purgé la trompe et toute la canalisation des gaz qu'elles renfermaient, nous avons essayé de voir, si, à froid, les projections dégageaient des gaz. *Aucun gaz n'a pu être recueilli pendant 4 jours.*

Nous avons alors porté ces projections successivement aux températures correspondantes aux points de transformation,

les y laissant à chacune d'elles jour et nuit (grâce au thermomètre régulateur déjà décrit, chapitre IV) et recueillant les volumes dégagés correspondants dans des éprouvettes graduées.

*Appareil à microanalyses des gaz.* — N'ayant à ma disposition que des volumes relativement petits, je ne pouvais songer à utiliser les appareils classiques d'analyses des gaz.

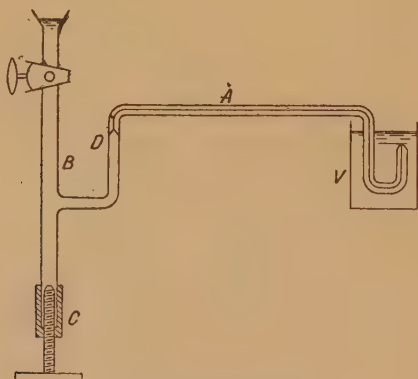


Fig. 31.

J'ai utilisé alors l'appareil à microanalyses de Hareif légèrement modifié.

Cet appareil consiste en une tige capillaire A (fig. 31) graduée et horizontale. Cette tige se raccorde à un tube vertical B terminé à sa partie supérieure par un robinet et s'emboîtant à la partie inférieure, dans un cylindre de fer fermé par une vis micrométrique C.

Lorsque l'appareil est plein de mercure, on peut commander le niveau du mercure à l'intérieur du capillaire en vissant ou dévissant la vis C à l'intérieur du tube B.

Pour construire cet appareil très simple et très robuste, je me suis servi d'une tige de thermomètre en verre vert déjà calibrée. J'ai recommencé le calibrage et n'ai utilisé qu'une

portion de tube telle que, dans celle-ci, l'erreur relative due aux différences de section soit inférieure à  $\frac{1}{400}$ . Comme je ne comptais faire mes analyses qu'à un centième près les corrections dues au calibrage se trouvaient ainsi éliminées.

J'ai ensuite déterminé la section de ce tube capillaire, de manière à connaître le volume que représentait 1 cm. de longueur du tube. Dans mon appareil, 1 cm. représentait un volume de 2,54 mm<sup>3</sup>, c'est-à-dire que le capillaire avait une section de  $2,54 \times 10^{-4}$  mm<sup>2</sup>. On ne peut guère, d'ailleurs, se servir de capillaire plus fin, car des freinages considérables dus à la capillarité gênent alors le mouvement des index dans le tube.

Au début, je faisais les réactions d'absorption dans une petite éprouvette conique, placée en dehors du tube. Je rejetais le volume mesuré dans cette éprouvette (grâce à la vis C) j'y introduisais quelques gouttes de réactif, et j'aspirais le volume restant.

Cette façon de faire présentait quelques inconvénients. D'abord, en introduisant les réactifs au moyen de petites pipettes recourbées, je risquais d'introduire un peu d'air dans l'éprouvette ce qui, vu les faibles volumes de gaz mis en jeu, aurait donné lieu à des erreurs grandes.

Ensuite, il était très difficile d'aspirer entièrement le volume restant en ne laissant au fond de cette éprouvette aucune petite bulle, ce qui, toujours pour le même motif, était susceptible de fausser gravement le résultat.

Aussi, ai-je renoncé rapidement à ce procédé. En faisant bien attention que le niveau du mercure dans le vase V soit toujours à la même hauteur, j'ai aspiré un volume déterminé du gaz à analyser.

Puis, dans l'éprouvette, je plaçais le réactif à utiliser et j'en aspirais un peu. J'étais sûr, ainsi, de ne pas en mettre en trop grande quantité.

Le mélange se faisait alors dans la partie conique D de

raccordement du capillaire et du tube, cette partie jouant le rôle d'éprouvette. Je n'avais plus qu'à replacer le volume restant dans le capillaire pour faire la lecture du nouveau volume.

Comme à ce moment toutes les lectures se faisaient à l'intérieur d'un tube mouillé, j'avais soin, avant d'aspirer mon volume initial, de mouiller à l'eau distillée l'intérieur de mon capillaire. De cette façon, dans les différences, les tensions de vapeur d'eau n'intervenaient pas, les gaz se trouvant placés dans les mêmes conditions.

De plus, en ne faisant pas intervenir les volumes absolus, mais les rapports des volumes initiaux et des volumes absorbés par les réactifs, les conditions de température et de pression se trouvaient éliminées. Les manipulations ne durant, en effet, que quelques minutes, ces conditions n'avaient pas le temps de varier.

**Résultats.** — Pour un premier dépôt, j'ai obtenu les résultats suivants, en passant d'un point de transformation à un autre lorsqu'il n'y avait plus de dégagement gazeux pour le seuil considéré :

I. A 21° aucun dégagement gazeux.

II. Pour le premier point de transformation, 53°.

Volume des gaz dégagés, ramené à 0° et sous la pression de 76 cm. de mercure :

$$V_0 = 0,540 \text{ cm}^3.$$

1° Action d'une solution saturée de potasse renfermant un morceau d'acide pyrogallique (fondu sous le vide) : rien.

Le mélange ne renfermait pas d'oxygène.

2° Action d'une solution saturée de potasse : rien.

Le mélange ne renfermait pas de peroxyde d'azote  $\text{NO}^2$  ni d'anhydride azoteux  $\text{N}^2\text{O}^3$ .

3° Action de l'alcool absolu : rien.

Le mélange ne renfermait pas de protoxyde d'azote  $N^2O$ .

4° Il ne me restait plus qu'à doser l'oxyde azotique  $NO$ .

Pour cela, j'ai aspiré en plus du volume à analyser un volume déterminé d'oxygène pur (obtenu au moyen du permanganate de potasse chauffé) et ai ensuite mélangé le tout de manière à transformer l'ensemble en  $NO^2$ .

J'ai fait ensuite agir la potasse concentrée et ai trouvé alors un rapport de  $NO$  au volume total de  $\frac{1}{10}$  avec une erreur relative de  $\frac{5}{100}$ .

Le mélange à analyser renfermait donc :

$$v_1 = 0,054 \text{ cm}^3 \text{ d'oxyde azotique } NO$$

et :

$$v_2 = 0,486 \text{ cm}^3 \text{ d'azote.}$$

### III. — Deuxième point de transformation : $83^0$ .

Volume total recueilli et ramené à  $0^0$  et sous la pression de 76 cm. :

$$V'_0 = 0,652 \text{ cm}^3.$$

J'ai fait agir les réactifs suivants :

1° Potasse et acide pyrogallique : aucune action.

Le mélange ne renfermait pas d'oxygène.

2° Action de la potasse concentrée : il y a absorption.

Le mélange renfermait donc du peroxyde d'azote  $NO^2$  ou de l'anhydride azoteux  $N^2O^3$ . J'ai trouvé que le rapport de ces gaz au volume total était de :

$$\frac{22}{100} \text{ à } \frac{1}{100} \text{ près.}$$

3° Action de l'alcool absolu : aucune.

Le mélange ne renfermait pas de protoxyde d'azote  $N^2O$ .

4° Il ne me restait plus qu'à vérifier si le mélange renfermait encore de l'oxyde azotique  $NO$ .

Pour cela, j'ai absorbé le peroxyde  $NO^2$  par de la potasse,

puis sur le volume restant, j'ai fait agir un volume déterminé d'oxygène. Il y eut une nouvelle absorption mais très légère.

Les rapports trouvés pour l'oxyde azotique NO ont comme moyenne  $\frac{2}{100}$ , mais avec une erreur relative de 30 o/o sur ce dernier chiffre.

Cette réaction ne pouvait donc servir qu'à montrer qu'il y avait de l'oxyde azotique dans le mélange.

Le reste était de l'azote.

Il s'était donc dégagé à cette température de l'azote, de l'oxyde azotique et sans doute un peu d'oxygène, suffisamment pour transformer la majeure partie de NO en N<sup>2</sup>O<sup>3</sup> et insuffisamment pour le transformer complètement. En effet, seul cet oxyde pouvait se former dans ces conditions, car il faut tenir compte de l'équilibre :



et comme il y avait un excès de NO le peroxyde d'azote NO<sub>2</sub> ne pouvait subsister.

J'ai vérifié sur le volume de gaz qui me restait, qualitativement, la présence de N<sup>2</sup>O<sup>3</sup> au moyen de la diphénylamine en milieu sulfurique.

On trouvait donc, pour ce point de transformation :

$$\begin{array}{ll} \text{N}^2\text{O}^3 \frac{220}{1000} & \text{avec } \frac{1}{100} \text{ d'erreur relative,} \\ \text{NO } \frac{2}{10} & \text{avec } \frac{3}{10} \text{ d'erreur relative.} \end{array}$$

le reste étant de l'azote.

#### IV. — *Troisième point de transformation 97°.*

Le dégagement était tellement faible qu'on ne pouvait pas le mesurer dans les éprouvettes (de l'ordre de quelques millimètres cubes).

V. — *Pour les autres points de transformation :*

Aucun dégagement gazeux.

Comme l'appareil avait été porté au-dessus de  $340^{\circ}$ , le dépôt avait été transformé en platine usuel.

Après refroidissement le tube B (fig. 29) a été coupé, le fil axial de  $\frac{6}{10}$  enlevé (en sectionnant les deux passages *a* et *a'*) et le tube (ne renfermant donc plus que le dépôt) a été pesé.

J'ai fait ensuite disparaître ce dépôt (eau égale à chaud), ai rincé le tube, l'ai séché sous le vide et ai repesé le tube nu.

J'ai trouvé ainsi une masse de platine :

$$m = 0 \text{ g. } 216 \text{ avec } \frac{1}{200} \text{ comme erreur relative.}$$

D'après ces dégagements d'oxyde azotique, on pouvait songer à la formation, pendant le dépôt, d'un complexe de platine et d'oxyde azotique se décomposant aux deux premiers points de transformation (1).

Il a fallu renoncer à cette idée car on trouvait alors qu'une molécule de NO devrait se souder à 70 atomes de platine.

Pour vérifier si ces phénomènes étaient reproductibles, j'ai recommencé ces séries de manipulations sur un deuxième tube.

Les dégagements gazeux ne se produisirent que pour les deux premiers points de transformation, et furent du même ordre comme volumes que ceux qui précèdent.

Mais, comme il fallait s'y attendre, les gaz n'étaient pas identiques. Pour ce nouveau tube, les gaz dégagés étaient constitués uniquement par de l'air.

Nous n'avons donc affaire qu'à un peu d'adsorption de gaz (oxygène, azote ou oxydes d'azote se formant pendant la décharge) par les dépôts pendant ou après leur formation.

(1) Emich avait déjà pu mettre en évidence la formation d'oxydes d'azote dans l'ionoplastie en se servant de l'air comme gaz de décharge (54).

Cette adsorption ne joue certainement qu'un rôle secondaire sur l'évolution de leurs propriétés physiques (et en particulier de leur résistivité) car sans cela nous n'aurions jamais pu obtenir de résultats comparables, les gaz eux-mêmes ne l'étant pas.

On ne peut donc absolument pas faire appel à l'hypothèse d'une combinaison chimique pour expliquer la nature de la différence des deux dépôts : noir et blanc.

---

## CHAPITRE VII

### Etude des dépôts obtenus par projection dans l'air au-dessus de $340^{\circ}$ .

Nous avons vu que si, au cours de la décharge, on ne prend pas les précautions précédemment décrites, on obtient la forme de dépôt stable à la température que le support atteint pendant cette décharge. De plus, si l'on chauffe un tube à  $300^{\circ}$  pendant l'expérience, le dépôt qui se forme a l'apparence blanche et brillante du platine ordinaire, mais ce n'est qu'une forme intermédiaire ; on obtient le platine usuel en chauffant le dépôt à  $340^{\circ}$  et seulement dans ce cas.

On pouvait donc penser qu'en chauffant pendant la projection le tube à  $340^{\circ}$  on obtiendrait directement le platine habituel. C'est ce que j'ai voulu vérifier.

**Appareil à projection.** — Les projections devant avoir lieu aux environs de  $350^{\circ}$ , il était nécessaire de purger sous le vide les appareils correspondants à des températures supérieures. Les tubes déjà décrits étaient en cristal et ne pouvaient donc plus être utilisés. Il était nécessaire de construire des tubes identiques aux précédents, mais en pyrex. Suivant la technique habituelle, les passages sont alors en tungstène, puisqu'on ne peut réaliser de passages étanches platine-pyrex.

Le support d'aluminium de la cathode était « soudé » au tungstène (en réalité, cette soudure, obtenue par fusion de l'aluminium, est un simple collage, très solide d'ailleurs) et comme ce métal se vaporise facilement, l'enrobant de pyrex

était prolongé jusqu'à cette soudure. Pour plus de précautions le tout était entouré d'un petit tube de verre soudé à cet enrobant.

Les fils de platine qui conduisent aux ressorts étaient reliés aux passages de tungstène par soudure directe.

De cette façon, je disposais d'appareils pouvant être chauffés à  $485^{\circ}$  sous le vide sans s'affaisser. Les fils d'arrivée de la décharge étaient isolés du four par des tubes de pyrex, en sorte que la projection pouvait être faite dans le four, pendant la chauffe.

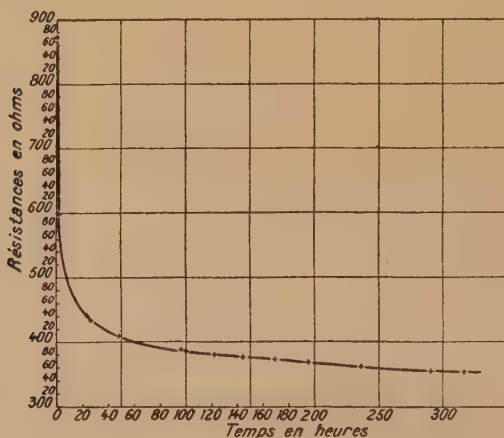


Fig. 32.

Toutes les résistances obtenues dans ces conditions se comportèrent de la même manière (à température constante, bien entendu).

Par exemple, l'une d'entre elles, fut faite à  $382^{\circ}$ , en utilisant une tension aux bornes du tube de 600 volts, une intensité de 2 mA., et les conditions habituelles de pression.

Au bout de 33 minutes de projection, j'ai obtenu un dépôt ayant comme résistance 874 ohms à la température considérée ( $382^{\circ}$ ). Mais la résistance de ce dépôt diminua très rapi-

dement avec le temps comme le montre le tableau ci-après (courbe 32).

| Résistances<br>en ohms | Temps<br>en<br>minutes | Résistances<br>en ohms | Temps<br>en<br>heures | Résistances<br>en ohms | Temps<br>en<br>heures |
|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| 874                    | 0                      | 441,0                  | 23                    | 374                    | 169                   |
| 841                    | 4                      | 439,5                  | 23,5                  | 371,9                  | 173                   |
| 830                    | 6                      | 437,9                  | 24                    | 368                    | 195                   |
| 745                    | 19                     | 436,7                  | 24,5                  | 361,9                  | 236                   |
| 735                    | 22                     | 435,4                  | 26                    | 354,5                  | 290                   |
| 724                    | 25                     | 431,1                  | 28                    | 353,3                  | 314                   |
| 708                    | 30                     | 410,8                  | 48                    |                        |                       |
| 695                    | 35                     | 406,3                  | 52                    |                        |                       |
| 684                    | 40                     | 388,6                  | 96                    |                        |                       |
| 675                    | 45                     | 387,4                  | 97                    |                        |                       |
| 644                    | 65                     | 386,6                  | 100,5                 |                        |                       |
| 632                    | 75                     | 380,3                  | 122                   |                        |                       |
| 622                    | 85                     | 379,1                  | 125                   |                        |                       |
| 613,6                  | 95                     | 377,5                  | 144                   |                        |                       |
| 604,8                  | 105                    | 376,3                  | 148                   |                        |                       |
| 598,5                  | 115                    |                        |                       |                        |                       |

Pendant toute cette période, je me suis astreint à faire le vide le plus souvent possible dans l'appareil.

La résistance a varié presque dans le rapport de 3 à 1. Cette évolution terminée, j'ai voulu m'assurer si la variation était due à une nouvelle variété de dépôt, ou plus simplement à des gaz adsorbés (azote, oxygène ou les deux) pendant la décharge.

Dans le premier cas, la résistance, pour une température déterminée, devait avoir une valeur bien définie, et en chauffant on devait trouver des points de transformation.

Dans le deuxième cas, en stabilisant la température à une valeur *arbitraire* et en maintenant dans l'appareil un vide très poussé, on devait avoir une diminution de résistance analogue à la précédente et due au dégagement des gaz occlus.

Comme le tableau ci-dessous le montre, et comme il fallait un peu s'y attendre, c'est ce cas qui eut lieu (courbe 32).

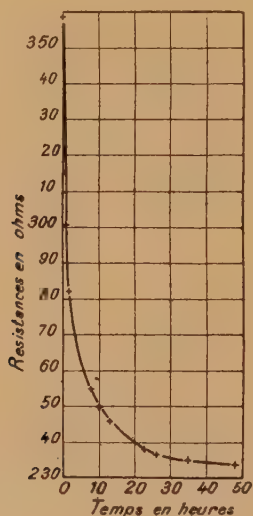


Fig. 33.

| Résistances<br>en ohms         | Tempé-<br>rature | Temps      | Résistances<br>en ohms | Tempé-<br>rature | Temps |
|--------------------------------|------------------|------------|------------------------|------------------|-------|
| 353,3                          | 382°             |            | 255,2                  | 438°             | 8 h.  |
| 355                            | 396              |            | 250                    |                  | 10    |
| 356,6                          | 409              |            | 246,2                  |                  | 13    |
| 357,3                          | 414              |            | 238,1                  |                  | 23    |
| 358,5                          | 435              |            | 236,5                  |                  | 26    |
| 359                            | 438              |            | 235                    |                  | 35    |
| Je stabilise<br>la température |                  |            | 234                    |                  | 48    |
| 359                            | 438°             | 0          |                        |                  |       |
| 354                            |                  | 2 m. après |                        |                  |       |
| 349                            |                  | 6          |                        |                  |       |
| 344                            |                  | 10         |                        |                  |       |
| 333                            |                  | 20         |                        |                  |       |
| 316,5                          |                  | 40         |                        |                  |       |
| 300,5                          |                  | 60         |                        |                  |       |
| 282                            |                  | 100        |                        |                  |       |

Nous avons donc affaire à un dégagement gazeux amenant une diminution de résistance, dégagement provenant d'une adsorption pendant la formation du dépôt.

Les gaz adsorbés devaient être en majeure partie constitués par de l'oxygène. Ce dernier, en effet, donne à ces températures des phénomènes tout à fait analogues <sup>(1)</sup>.

En poursuivant la chauffe au delà de  $470^{\circ}$  (toujours sous le vide) on faisait varier considérablement la résistance à *température constante*. Le dépôt était alors détruit par les dégagements gazeux, comme l'on pouvait s'en apercevoir après l'avoir ramené à la température ordinaire et extrait de son tube. Cette couche avait une apparence rugueuse, pulvérulente par endroits et présentait de nombreuses déchirures provoquées par l'évaporation des gaz occlus.

*On ne peut donc pas obtenir le métal usuel en maintenant la température au-dessus de  $340^{\circ}$  pendant la projection.* Le dépôt obtenu adsorbe des gaz qui s'évaporent par la suite.

---

<sup>(1)</sup> A ces températures, on pourrait songer à une attaque du platine par l'oxygène de l'air avec formation, plus ou moins partielle, d'un oxyde, et ceci pendant la décharge (un gaz traversé par une décharge électrique étant dans un état énergétique nettement différent du gaz ordinaire, CZESLAW REZINSKI (56)).

## CHAPITRE VIII

### Pouvoir catalytique du platine noir.

Ayant montré que le platine noir était adsorbant, j'ai voulu savoir s'il n'était pas catalytique et, en particulier, si, comme le noir de platine de la chimie, il ne catalysait pas la combinaison hydrogène-oxygène.

**Préparation du dépôt de platine noir.** — Il fallait que ce mélange ait une grande surface de contact avec le dépôt, et qu'il ne se trouve pas en présence d'un autre métal (nickel, par exemple) : ces tubes à projection devaient donc répondre aux mêmes conditions que ceux qui avaient servi à l'étude des dégagements gazeux. Aussi, ai-je utilisé des appareils analogues (chapitre VI).

Avant de souder ces tubes à la canalisation principale, j'ai nettoyé leur intérieur comme d'habitude (vapeurs nitreuses, eau distillée, ammoniacale, eau distillée) et les ai ensuite soudés à la canalisation de façon à sécher et à purger le tout sous le vide (2 chauffes de 8 heures à 350°).

Une fois le tube refroidi, j'ai fait ma projection (640 volts 2 milliampères) de façon que l'intérieur de l'appareil soit recouvert d'un dépôt homogène et opaque (62 heures de projection). Pendant tout ce temps, le tube restait à la température du milieu ambiant, et le dépôt avait l'aspect noir-bleu habituel.

**Préparation d'un dépôt intermédiaire entre le platine noir et le platine usuel.** — Il était en même temps intéressant de con-

naître si les formes intermédiaires étaient, elles aussi, catalytiques. Aussi, en utilisant un appareil identique au précédent, *mais chauffé* à 200° pendant la projection (il suffisait pour cela de placer l'appareil dans un four électrique pendant cette opération), ai-je fait un dépôt intérieur qui, lui, était blanc argent, possédant un beau pouvoir réflecteur.

**Préparation du mélange tonnant.** — J'ai ensuite préparé deux ballons : l'un de deux litres, renfermant de l'hydrogène sec, l'autre de un litre renfermant de l'oxygène sec. Dans l'un comme dans l'autre cas, le montage suivant a été réalisé :

Les ballons avaient été préalablement séchés pendant deux jours sous le vide et en présence d'anhydride phosphorique. Puis, on a créé un courant gazeux (soit  $H^2$ , soit  $O^2$ ) à l'intérieur de ces ballons. Le gaz se desséchait en passant auparavant sur une colonne à anhydride et le débit était réglé par l'intermédiaire d'un barboteur à huile de pompe. Au bout de trois heures, on était certain de cette façon de n'avoir dans les ballons correspondants que de l'hydrogène ou de l'oxygène secs, ces deux gaz étant à la pression atmosphérique.

**Montage de l'expérience.** — On a branché alors en parallèle les deux réservoirs à gaz sur les deux tubes à projection eux-mêmes placés en parallèle, ainsi que l'indique la figure 34. Par le tube A on a fait le vide dans les canalisations, scellé ensuite en C et ouvert les robinets  $R_3$  et  $R_4$ . En B on avait placé un manomètre pour pouvoir constater les diminutions de volume gazeux s'il ne s'était formé seulement qu'un peu d'eau.

Après ces différentes manipulations, on a ouvert les robinets  $R_1$  et  $R_2$  des deux tubes renfermant les dépôts.

Immédiatement une explosion violente fit voler en éclats le tube renfermant le platine noir, et le tube de platine blanc resta intact.

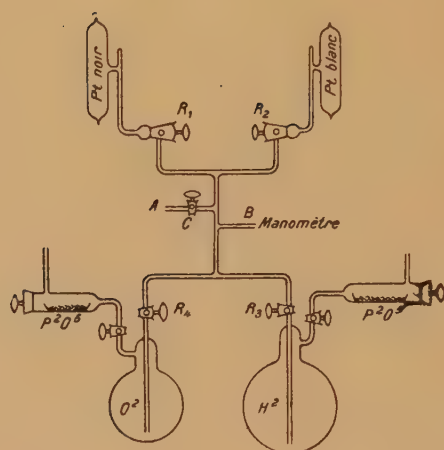


Fig. 34.



Fig. 35.

Sur chacun des morceaux du premier, tout autour des points qui avaient servi d'amorce à la catalyse, par suite de l'échauffement dû à la réaction, des plages circulaires de platine blanc s'étaient formées, comme le montre le cliché suivant (fig. 35).

De plus, le pouvoir catalyseur du platine était détruit par la réaction même, malgré la subsistance de plages noires.

Ce platine noir possède donc des propriétés nettement caractéristiques : il est *adsorbant*, *résistant* et *catalytique*.

## CHAPITRE IX

### **Etude de la variation de la résistivité des couches très minces de platine ordinaire (platine blanc) avec leur épaisseur.**

Contrairement à ce que l'on pouvait espérer, la décharge au-dessus de  $340^{\circ}$  ne peut fournir directement le platine usuel (chapitre VII). Aussi, si l'on veut recommencer pour ce dernier l'étude de la variation de la résistivité électrique des dépôts en fonction de leur épaisseur, est-on forcé de construire d'abord des résistances de platine noir, de les porter ensuite sous le vide à une température supérieure à  $340^{\circ}$  et d'attendre la fin des transformations.

**Mesure des faibles épaisseurs de platine usuel.** — La loi de variation de la résistivité du platine noir avec l'épaisseur me permettait de connaître par avance, la valeur de la résistance du dépôt pour une épaisseur déterminée. Je pouvais donc ajuster la résistance de chaque dépôt (en faisant varier le temps de projection) à l'épaisseur désirée. Après transformation, je connaissais ainsi l'épaisseur du dépôt de platine usuel. Mais il était bon de contrôler cette valeur par une mesure directe, surtout pour les dépôts devant avoir une épaisseur inférieure à 10  $\mu$ , épaisseur en dessous de laquelle la loi précédente semblait ne plus être vérifiée.

Les travaux de Peacock (53), Weber et Osterhuis (25) sur les films obtenus par évaporation thermique montraient que la zone du métal massif était obtenue pour des valeurs faibles de l'épaisseur. A partir d'une soixantaine de millicrons,

la résistivité des films ne variait plus avec l'épaisseur. Je devais donc avoir des dépôts d'une épaisseur inférieure à cette valeur. La détermination des épaisseurs par la méthode pondérale ne pouvait donner que des approximations grossières et il fallait utiliser la méthode optique. Je devais donc avant tout déterminer la loi linéaire liant l'épaisseur  $a$  du dépôt à sa densité optique, c'est-à-dire connaître le coefficient d'absorption du platine blanc pour la raie verte du mercure.

**Appareillage.** — Le problème était le même que celui que nous avons étudié au chapitre II. Seule la façon d'obtenir les dépôts changeait : après avoir formé le dépôt noir sur une lame ultra mince de grande superficie (chapitre II) il fallait chauffer ce dépôt au-dessus de  $340^{\circ}$  sous le vide.

Dans mes tubes à résistance, cette question ne présentait aucune difficulté, la chaleur se propageant à l'intérieur du tube par les électrodes. Il n'en était plus de même pour le problème actuel.

Quelques montages préliminaires me montrèrent la nécessité *absolue* d'établir une liaison métallique entre la plaque support recevant le dépôt et l'intérieur du four porté à la température désirée.

Aussi, utilisai-je le dispositif suivant : la chambre à projection était constituée par un cylindre (8 cm. de diamètre) en pyrex fermé par un rodage. Une canalisation latérale permettait de faire le vide (fig. 36). Au fond de ce cylindre, une anode A en aluminium et une cathode C (aluminium recouvert d'une feuille de platine) rectangulaires étaient soudées parallèlement à l'axe de ce tube. Ces deux électrodes étaient séparées par l'intervalle habituel de 2 cm. Le rodage était suffisamment éloigné (40 cm.) pour qu'il ne soit pas chauffé lorsque la chambre de décharge était à  $340^{\circ}$ .

La plaque support recevant le dépôt était placée après lavage (chapitre premier) sur un petit support de pyrex

(fig. 37) reposant sur l'anode. Cette anode constituait la liaison métallique *nécessaire* entre le dépôt et le four. Pour que la face inférieure de la plaque support ne reçoive pas de dépôt, cette dernière reposait sur une deuxième lame identique à la première.

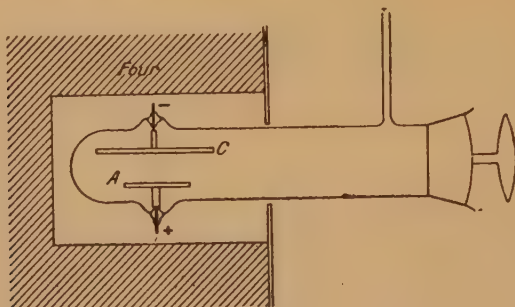


Fig. 36.

De cette façon, comme il était facile de le contrôler en plaçant un thermomètre (le réservoir sur l'anode) à l'intérieur du tube lorsqu'on portait le four à une température déterminée, la plaque était, elle aussi, portée à cette température.

En recommençant les manipulations précédemment décrites (chapitre II) j'ai pu déterminer les valeurs suivantes :



Fig. 37.

| Epaisseurs $a$<br>en $m\mu$ ( $10^{-7}$ cm) | Densités<br>optiques<br>relatives $D$ | Rapport<br>$\frac{a}{D}$ | Moyenne |
|---------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|---------|
| 16,70                                       | 0,49                                  | 34,08                    | 34,0    |
| 26,0                                        | 0,765                                 | 33,98                    |         |
| 36,40                                       | 1,07                                  | 34,02                    |         |
| 47,90                                       | 1,41                                  | 33,97                    |         |

ce qui me donnait comme relation liant l'épaisseur  $a$  des dépôts exprimés en millimicrons et leur densité optique relative <sup>(1)</sup>  $D$  correspondante :

$$a = 34,0 \times D$$

pour la longueur d'onde  $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ .

Nous voyons donc que non seulement les propriétés électriques des lames de platine noir ne sont pas comparables à celles du platine blanc, mais que cette différence se retrouve dans leurs propriétés optiques. A épaisseurs égales, *le platine blanc a un pouvoir réflecteur un peu plus grand que le platine noir*, mais la différence porte surtout sur l'opacité. *Le dépôt blanc est beaucoup plus opaque que le dépôt noir.*

**Réalisation des dépôts de platine noir.** — Devant faire des dépôts très minces, j'en ai profité pour tracer incidemment la courbe des variations de résistivité du platine noir, dans la zone des très faibles épaisseurs (inférieures à 6 m $\mu$ ).

La mesure directe de semblables épaisseurs ne peut donner que des approximations *extrêmement* grossières, les dépôts étant trop peu opaques.

On peut admettre avec une bonne approximation, que l'épaisseur des dépôts est proportionnelle au temps de projection, pour un même tube à projection, les conditions de décharge restant, bien entendu, les mêmes dans la mesure du possible (Il n'en serait évidemment pas de même d'un tube à un autre).

En admettant cette hypothèse, je n'avais donc qu'à chronométrer les durées de projection, les interrompre à intervalles de temps connus, mesurer leur résistance, et les poursuivre jusqu'à avoir une épaisseur mesurable *directement*, sous

<sup>(1)</sup> Ces densités optiques sont, en effet, définies ainsi que nous l'avons vu au chapitre II.

forme de platine *blanc* avec une bonne approximation <sup>(1)</sup>. Connaissant le temps total de projection, une simple règle de trois me donnait l'épaisseur correspondant à chacune de ces résistances.

Les résistances à mesurer étant très élevées (supérieures à 20 mégohms) le pont de Wheatstone ne pouvait me servir. Aussi, me suis-je rabattu sur la mesure des résistances par la loi d'Ohm.

Pour cela, j'ai utilisé un galvanomètre d'Hartmann et Braun ( $10^{-9}$  ampère donnant une déviation de 1 mm. sur une échelle graduée placée à 2 mètres). L'échelle de lecture était une règle de Wild graduée en dixièmes de millimètre (la lecture de la position du spot nécessite l'emploi d'une loupe) et la tension appliquée au circuit variait selon la valeur de la résistance de 300 volts à 1,5 volt. Pour avoir une stabilité absolue du spot, il a fallu prendre dans ce montage les mêmes précautions que celles prises ordinairement en électrométrie, c'est-à-dire : isolement à l'ambre de toutes les canalisations électriques, charge constante des isolants, etc... (seule, la protection électrostatique est inutile).

De cette façon, on pouvait déceler des résistances considérables  $\left( \frac{300 \text{ volts}}{10^{-1} \times 10^{-9}} = 3 \times 10^{12} \text{ ohms} \right)$ .

Trois tubes à projection, comparables entre eux comme dimensions géométriques, me donnèrent les mêmes résultats. Jusqu'à une épaisseur inférieure à 3,1 millimicrons, *les dépôts ont une résistance absolument indécélable* <sup>(2)</sup>.

Puis brusquement, ils deviennent conducteurs, comme nous l'indiquent le tableau et la courbe suivants (fig. 38) :

<sup>(1)</sup> Ces dépôts à épaisseurs égales, étant beaucoup plus opaques.

<sup>(2)</sup> Les dépôts pour de semblables épaisseurs ne doivent sans doute pas être continus. Il est à remarquer que Pogany (23) a trouvé, parfois, des dépôts d'épaisseurs analogues possédant une résistivité infinie.

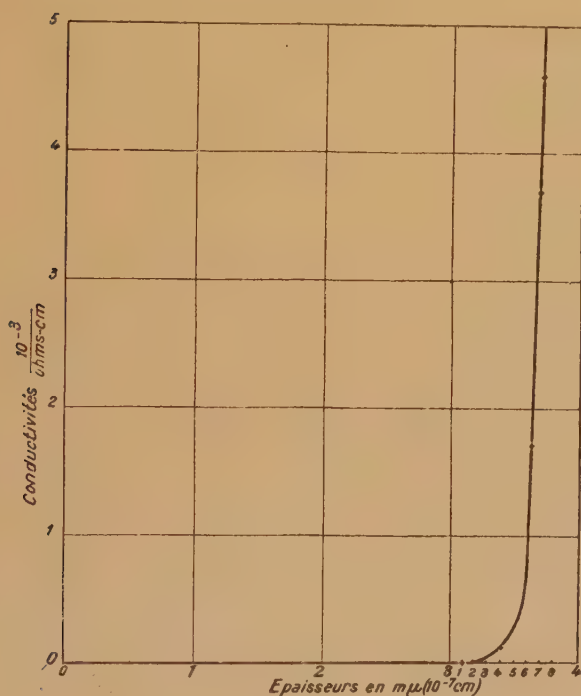


Fig. 38.

| Epaisseurs<br>en $m\mu$ | Conductances<br>(inverse<br>des résistances) | Conductivités<br>$c$   | Résistivités<br>en ohms-cm |
|-------------------------|----------------------------------------------|------------------------|----------------------------|
| De 1<br>à 3,1           | 0                                            | 0                      | $\infty$                   |
| 3,4                     | $2,1589 \times 10^{-11}$                     | $1,25 \times 10^{-4}$  | 8000                       |
| 3,63                    | $3,516 \times 10^{-10}$                      | $1,909 \times 10^{-3}$ | 523,9                      |
| 3,69                    | $6,970 \times 10^{-10}$                      | $3,722 \times 10^{-3}$ | 268,6                      |
| 3,71                    | $8,667 \times 10^{-10}$                      | $4,604 \times 10^{-3}$ | 217,2                      |
| 3,73                    | $10,438 \times 10^{-10}$                     | $5,515 \times 10^{-3}$ | 181,38                     |

pour 3,4 millimicrons, la résistance, par exemple, est de  $46,32 \times 10^{+9}$  ohms, ce qui correspond à une résistivité de 8000 ohms-cm.

La résistivité des couches diminue très rapidement quand l'épaisseur augmente pour rejoindre, pour une épaisseur de 7 m $\mu$ , la courbe précédemment trouvée (chapitre III) comme nous le montre le tableau et la courbe suivants (fig. 39) :

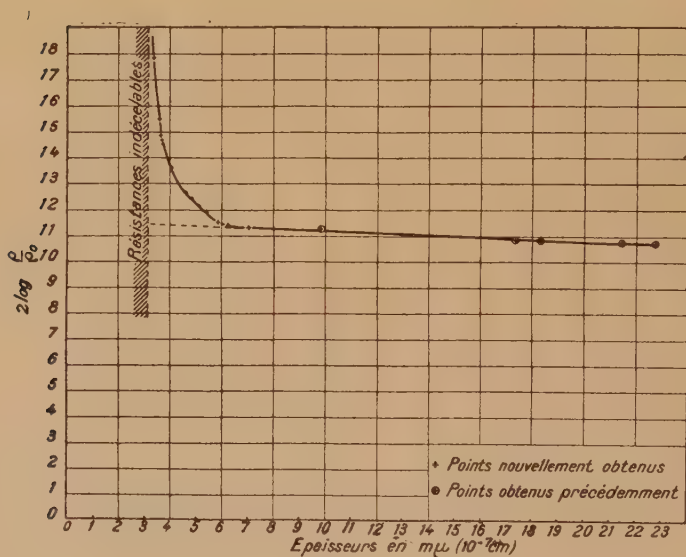


Fig. 39.

| Epaisseurs<br>$a$<br>en m $\mu$ | Résistivités<br>$\rho$<br>en ohms-cm | $2 \log \frac{\rho}{\rho_0}$ | Epaisseurs<br>$a$<br>en m $\mu$ | Résistivités<br>$\rho$<br>en ohms-cm | $2 \log \frac{\rho}{\rho_0}$ |
|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| 3,4                             | 8000                                 | 17,806                       | 4,9                             | 15,2                                 | 12,363                       |
| 3,63                            | 523,9                                | 15,438                       | 5,17                            | 11,0                                 | 12,082                       |
| 3,69                            | 268,6                                | 14,858                       | 5,43                            | 8,7                                  | 11,879                       |
| 3,71                            | 217,2                                | 14,674                       |                                 |                                      |                              |
| 3,73                            | 181,38                               | 14,517                       | 5,9                             | 5,407                                | 11,466                       |
| 4,1                             | 57,1                                 | 13,513                       | 6,3                             | 4,688                                | 11,342                       |
| 4,65                            | 19,3                                 | 12,571                       | 7,1                             | 4,32                                 | 12,271                       |
|                                 |                                      |                              | Epaisseurs mesurées             |                                      |                              |
|                                 |                                      |                              | 7,1 directement                 |                                      |                              |

$\rho_0 = 10^{-5}$  ohms-cm = Résistivité moyenne du platine usuel.

Cependant, des phénomènes assez complexes apparaissent. Après chaque projection la résistance du dépôt évolue *spontanément* et isothermiquement. *Elle augmente* avec le temps jusqu'à tendre vers une valeur *stable* (augmentation atteignant pour les faibles épaisseurs jusqu'à 10 0/0 de la valeur initiale).

Cette évolution diminue quand l'épaisseur augmente pour disparaître finalement quand l'épaisseur atteint 10 m $\mu$ . Le platine noir, pour ces épaisseurs, ne semble donc pas se former immédiatement, mais être le résultat d'un « arrangement » interne.

La mesure des résistances devient alors, à cause de ce phénomène, extrêmement délicate. Deux méthodes peuvent être utilisées. La première consiste à attendre, pour poursuivre la projection, que le palier soit atteint. La projection suivante détruit en partie l'agglomération précédente et l'on attend, après chaque dépôt partiel, que l'évolution soit terminée.

La deuxième méthode consiste à opérer le plus rapidement possible, c'est-à-dire : mesurer la résistance et recommencer la projection avant que l'évolution spontanée n'ait eu le temps de trop se faire sentir. Les nombres précédents ont été obtenus de cette façon.

*La loi exponentielle de variation de résistivité du platine noir en fonction de l'épaisseur, cesse donc d'être valable à partir de 7 millimicrons.*

#### Variation de la résistivité du platine blanc avec l'épaisseur.

— Il suffisait de porter ces résistances de platine noir ainsi obtenues au-dessus de 340° sous le vide pour obtenir le platine usuel (platine blanc). Les évolutions terminées, les dépôts étaient ramenés à la température ordinaire, sortis de leurs tubes, et on mesurait leur épaisseur en déterminant leur densité optique relative.

Le tableau suivant nous indique la valeur des résistivités en fonction des épaisseurs (fig. 40) :

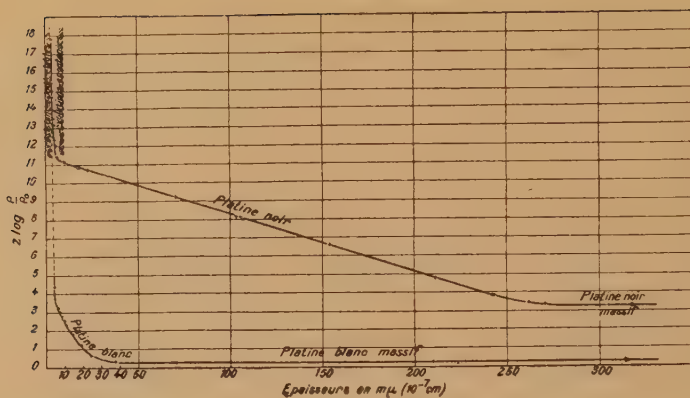


Fig. 40.

| Epaisseurs<br>$a$ en $m\mu$<br>( $10^{-7}$ cm) | Résistivités<br>$\rho$<br>en ohms-cm | $2 \log \frac{\rho}{\rho_0}$ | Epaisseurs<br>$a$ en $m\mu$<br>( $10^{-7}$ cm) | Résistivités<br>$\rho$<br>en ohms-cm | $2 \log \frac{\rho}{\rho_0}$ |
|------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| 4,2                                            | $158,0 \times 10^{-5}$               | 4,397                        | 19,1                                           | $4,0 \times 10^{-5}$                 | 1,204                        |
| 4,6                                            | 73,2 »                               | 3,739                        | 24,3                                           | 2,2 »                                | 0,685                        |
| 5,9                                            | 47,6 »                               | 3,355                        | 37,9                                           | 1,51 »                               | 0,358                        |
| 6,3                                            | 42,7 »                               | 3,261                        | 70,8                                           | 1,40 »                               | 0,202                        |
| 7,1                                            | 33,0 »                               | 3,037                        | 325                                            | 1,405 »                              | »                            |
| 8,4                                            | 25,3 »                               | 2,806                        | 352                                            | 1,395 »                              | »                            |
| 9,8                                            | 18,8 »                               | 2,548                        | 476                                            | 1,409 »                              | »                            |
| 10,9                                           | 14,17 »                              | 2,303                        | 630                                            | 1,403 »                              | »                            |
| 14,3                                           | 7,9 »                                | 1,795                        |                                                |                                      |                              |

$\rho_0 = 10^{-5}$  ohm-cm = Résistivité moyenne du platine usuel.

On s'aperçoit que l'épaisseur critique a considérablement diminué. Elle se trouve aux environs de 50 millimicrons, valeur habituellement trouvée dans les dépôts obtenus par évaporation thermique et par voie chimique.

De plus, cette variation est tout à fait comparable à celle observée par Peacock (53), Weber et Osterhuis (25) pour des dépôts obtenus par évaporation thermique, et par Joliot (44).

Pour des très faibles épaisseurs, on s'aperçoit aussi que

*cette courbe semble rejoindre celle du platine noir.* Les deux formes deviennent indiscernables.

Les dépôts obtenus, selon leur épaisseur, peuvent donc être classés en trois zones.

Pour des épaisseurs inférieures à 3,4 millimicrons, les dépôts appartiennent à une zone où leur résistance est complètement indécidable.

Entre 3,4 m $\mu$ . et 10 m $\mu$ ., on tombe dans une zone d'évolution spontanée des résistances. Les résistances obtenues croissent en fonction du temps, pour tendre vers une valeur stable : celle du platine noir, puisqu'on ne peut obtenir directement le platine usuel. Par chauffage, ce platine se transforme en platine blanc qui, l'évolution terminée, possède une résistance parfaitement stable.

Au-dessus de 10 m $\mu$ ., les dépôts obtenus ont immédiatement une résistance stable : celle du platine noir.

Par chauffage, il se transforme en platine blanc.

Bien entendu, si au cours de la projection, on ne prend aucune précaution pour éviter l'échauffement de la plaque-support, on a une variété de dépôt intermédiaire entre le platine noir et le platine blanc : la variété stable à la température atteinte par le support.

---

## RÉSUMÉ

Depuis très longtemps, on a essayé d'utiliser la pulvérisation cathodique pour obtenir des couches métalliques minces de manière à étudier la variation de la résistivité de ces films avec leur épaisseur.

Tous les auteurs se trouvèrent d'accord pour reconnaître que la résistivité, jusqu'à une certaine épaisseur dite « critique », est fonction décroissante de l'épaisseur du dépôt. Au delà de l'épaisseur critique, le métal a des constantes physiques bien déterminées : celles du métal « massif ». Mais on trouve d'un auteur à l'autre des discordances notables entre les valeurs de la résistivité de ces couches (pour une épaisseur et pour un même métal), le platine, par exemple, et entre les épaisseurs critiques. De plus, les résistances obtenues n'étaient pas stables, car des phénomènes d'adsorption semblaient entrer en jeu. Pour les coefficients de températures, la même incertitude régnait.

Aussi, j'ai pensé qu'il serait intéressant de reprendre l'étude des propriétés électriques des couches minces de platine : 1° *en essayant d'obtenir des résistances stables*, en se servant d'abord de l'air comme gaz de décharge. J'y suis arrivé en prenant pour la réalisation de ces couches les mêmes précautions que celles que l'on prend dans la construction des lampes de radiotélégraphie, et, en particulier, en débarrassant soigneusement l'appareil de toute trace de vapeur d'eau avant et après la décharge. L'étude ultérieure et systématique de ces couches a ainsi un *sens*. Mais le platine ainsi défini n'est pas, comme nous le verrons par la suite, le platine usuel. Nous lui donnons le nom de « platine noir ».

2° J'ai pu ainsi déterminer la loi expérimentale de variation de la résistivité  $\rho$  en fonction de l'épaisseur  $e$  des couches de platine noir (mesurées par leur opacité). Cette loi, valable entre 10 m $\mu$  et 1320 m $\mu$ , peut être décomposée en deux courbes d'équations :

$$2 \log. \frac{\rho}{\rho_0} = 11,48 - 0,0315 \times e \quad \text{et} \quad 2 \log. \frac{\rho}{\rho_0} = 3,245,$$

ou :

$\rho_0 = 10^{-5}$  ohm-cm. = résistivité moyenne du platine ordinaire.

Ces courbes se raccordent entre 237 m $\mu$  et 285 m $\mu$  par une très petite zone curviligne.

Au delà de 285 m $\mu$ , le métal peut donc être considéré comme massif. Mais ce n'est pas le platine auquel nous sommes habitués : sa résistivité, égale à  $4,19 \times 10^{-4}$  ohm-cm., est 42 fois plus forte que la résistivité moyenne du métal ordinaire. De plus, il a l'apparence noirâtre qui a donné son nom au noir de platine, par opposition à l'aspect brillant du platine usuel. Cette forme de platine est *adsorbante, résistante et catalytique*.

Dans toutes ces pulvérisations, la température de la plaque-support recevant le dépôt ne s'élevait pas pendant la décharge, car la tension était faible. Mais, si l'on chauffe ces dépôts sous le vide, leur résistance évolue. Elle croît d'abord de façon réversible, quand la température augmente. Puis, sitôt que la température atteint un certain seuil, la résistance évolue isothermiquement de manière irréversible. Elle décroît continuellement, tendant vers une certaine limite, qui dépend de la température du « seuil ». En augmentant à nouveau la température, les mêmes phénomènes se reproduisent. On obtient ainsi une série de « points de transformation » reproductibles : 53°, 83°, 97°, 114°, 140°, 241° et 340°. Ce n'est qu'à 340° que les couches ont une résistivité

comprise dans les limites que les tables assignent au platine usuel.

Entre chacun de ces points de transformation, le dépôt possède des propriétés nettement définies. En particulier, le coefficient de température augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche du métal usuel, pour prendre finalement une valeur très voisine de celle donnée par les tables pour le platine usuel. Lorsqu'on fait une projection cathodique sans se préoccuper d'éviter l'échauffement de la plaque-support, on obtient la forme stable du dépôt à la température atteinte par le support au cours de la décharge, ce qui explique la grande divergence des résultats précédemment obtenus.

Ces transformations s'accompagnent de dégagements gazeux faibles pour les trois premiers points de transformation. Mais ces dégagements ne sont dus qu'à un peu d'adsorption (oxygène, azote et oxydes d'azote) par les dépôts pendant ou après leur formation, adsorption tellement faible qu'elle ne semble jouer qu'un rôle secondaire sur l'évolution de leurs propriétés physiques.

Contrairement à ce que l'on pouvait espérer, la décharge au-dessus de  $340^{\circ}$  ne peut fournir le platine usuel ; des phénomènes de combinaisons chimiques semblent entrer en jeu pour ces températures.

Aussi, si l'on veut recommencer pour le platine usuel (platine blanc) l'étude de la variation de la résistivité des dépôts en fonction de leur épaisseur, est-on forcé de construire d'abord des résistances de platine noir, de les porter ensuite au-dessus de  $340^{\circ}$  (toujours sous le vide) et d'attendre la fin des transformations.

Devant faire des dépôts très minces, j'en ai profité pour tracer incidemment la courbe relative au *platine noir* dans la zone des très faibles épaisseurs (inférieures à 6 m $\mu$ ). Jusqu'à une épaisseur inférieure à 3,4 m $\mu$  les dépôts ont une résistance indécélable. Puis, brusquement, ils deviennent

conducteurs pour rejoindre, pour une épaisseur de  $7 \text{ m}\mu$ , la courbe exponentielle précédemment trouvée.

Après transformation en platine blanc, on obtient une nouvelle courbe relative au *platine usuel*. L'épaisseur critique a considérablement diminuée. Elle se trouve aux environs de  $50 \text{ m}\mu$ . Le métal « massif » a alors la résistivité du platine ordinaire. Mais *pour des très faibles épaisseurs*, on s'aperçoit que cette courbe *semble rejoindre celle du platine noir*. Les deux formes deviennent indiscernables.

---

## BIBLIOGRAPHIE

1. KUNDT. — Découverte et étude de la biréfringence des lames obtenues par pulvérisation cathodique. *Wied. Ann.* (1885), **27**, p. 59.
2. DESSAU. — Etude de la biréfringence des lames obtenues par pulvérisation cathodique. Lames oxydées. *Wied. Ann.* (1886), **29**, p. 353.
3. MOOSER. — Résistances électriques des lames minces. Théorie (1891). *Wied. Ann.*, **42**, p. 639.
4. J. J. THOMSON. — Théorie de la pulvérisation cathodique (1893). *Recent Researches*, p. 358.
5. DRUDE. — Théorie de la pulvérisation cathodique (1893). *Wied. Ann.*, **50**, p. 595 (1891). *Wied. Ann.*, **51**, p. 77.
6. LONGDON. — Résistance électrique des lames minces (1900). *Phys. Rev.*, **11**, p. 40.
7. PATERSON. — Résistance électrique des lames métalliques minces. Différence de potentiel de contact. Effet Hall. Effet photoélectrique. Comparaison avec les lames obtenues par voie chimique (1902). *Phil. mag.*, **4**, p. 652.
8. HAGENS et RUBENS. — Absorption de la lumière. Accord avec les résultats obtenus sur les lames préparées par voie chimique (1902). *Ann. der Phys.*, **8**, p. 449 (1903). *Ann. der Phys.*, **11**, p. 873.
9. HOULLEVIGUE. — Attaque par l'iode des pellicules d'argent et de cuivre obtenues par pulvérisation cathodique (1903). *Journal de Phys.*, **2**, p. 36 et p. 750.
10. KAMPF. — Biréfringence des lames minces obtenues par pulvérisation cathodique (1905). *Ann. der Phys.*, **16**, p. 308.
11. BETZ. — Propriétés optiques des lames minces métalliques (1905). *Ann. der Phys.*, **18**, p. 590.
12. MAURIN. — Considérations théoriques sur la pulvérisation cathodique (1905). *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, **141**, p. 1223.
13. VALENTINER. — Pulvérisation de l'aluminium dans les gaz rares. Adsorption sélective (1905). *Ann. der Phys.*, **18**, p. 187.
14. MAURIN. — Biréfringence, dichroïsme et conductibilité électrique des lames métalliques minces obtenues par pulvérisation cathodique (1906). *Comptes rendus*, **142**, p. 870.

15. RUBENS et LADENBURG. — Etude de la pulvérisation par les radiations ultra-violettes (1907). *Ber. der D. P. Ges.*, 24, p. 749.
16. SODDY et MAKENZIE. — Pulvérisation cathodique. Pulvérisation de l'aluminium et adsorption de l'hélium, de l'argon et du néon (1908). *Proc. of the Royal Soc.*, 80, p. 92.
17. HOULLEVIGUE. — Structure des lames minces métalliques obtenues par pulvérisation cathodique (1910). *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 148, p. 1320.
18. G. CLAUDE. — Sur la volatilisation des électrodes dans les tubes à néon (1911). *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 153, p. 71.
19. CAMPBELL. — Pulvérisation cathodique de l'aluminium dans différents gaz (1914). *Phil. mag.*, 28, p. 347.
20. SCHWANN. — Théorie de la conductibilité des lames métalliques minces obtenues par pulvérisation cathodique (1914). *Phil. mag.*, 28, p. 467.
21. HULBURT. — Etude du pouvoir réflecteur des lames métalliques minces obtenues par pulvérisation cathodique (1915). *Astrophys. Journal*, 42, p. 205.
22. FRITZE. — Détermination des constantes optiques des lames métalliques minces obtenues par pulvérisation cathodique et par voie chimique (1915). *Ann. der Phys.*, 47, p. 763.
23. POGANY. — Etude des constantes optiques, de l'adsorption et de la résistivité des lames métalliques obtenues par pulvérisation cathodique (1916). *Ann. der Phys.*, 49, p. 531.
24. REINDERS et HAMBURGER. — Etude de la structure des lames minces (1917). *Akad. Amsterdam*, 19, p. 958 et 20, p. 1135.
25. WEBER et OSTERHUIS. — Détermination de la résistivité des lames métalliques obtenues par évaporation (1917). *Akad. Amsterdam*, 19, p. 597.
26. KING. — Variation de la résistivité des lames métalliques obtenues par pulvérisation cathodique. Observations ultramicroscopiques (1917). *Phys. Rev.*, 10, p. 291.
27. WOOD. — Etude de la structure granuleuse des lames obtenues par distillation (1919). *Phil. mag.*, 38, p. 98.
28. FABRY et BUISSON. — Indications techniques sur les étalons interférentiels à lames argentées (1919). *Journal de Physique*, 9, p. 189.
29. WORTHING et BAKER. — Action des champs électriques sur la vaporisation du tungstène (1921). *Phys. Rev.*, 17, p. 239 et 418.
30. KOLLER. — Résistance des lames minces obtenues par pulvérisation cathodique (1921). *Phys. Rev.*, 17, p. 231 et 18, p. 221.

31. CURTISS. — Résistance des lames minces de bismuth obtenues par pulvérisation cathodique. Effet Hall (1921). *Phys. Rev.*, **17**, p. 235 et **18**, p. 255.
32. KAHLER. — Etude aux rayons X des lames minces métalliques obtenues par pulvérisation cathodique et par distillation (1921). *Phys. Rev.*, **17**, p. 230 et **18**, p. 210.
33. GROSS. — Structure des lames métalliques minces obtenues par pulvérisation cathodique (1921). *Zeits. für Phys.*, **6**, p. 376 et (1923), **15**, p. 40.
34. TUGMANN. — Résistance électrique des lames obtenues par pulvérisation cathodique. Influence du rayonnement ultraviolet (1922). *Phys. Rev.*, **20**, p. 195.
35. ROTHER et LAUCH. — Constantes optiques des lames obtenues par pulvérisation cathodique (1923). *Phys. Zeits.*, **24**, p. 462.
36. STEINBERG. — Résistance électrique et étude aux rayons X de lames obtenues par distillation (1923). *Phys. Rev.*, **21**, p. 22.
37. MACKEOWN. — Résistance électrique et effet Hall sur des lames d'or obtenues par pulvérisation cathodique (1923). *Phys. Rev.*, **21**, p. 708 et (1924), **23**, p. 85.
38. REYNOLDS. — Résistance électrique de lames obtenues par pulvérisation cathodique (1924). *Phys. Rev.*, **23**, p. 202 et 525.
39. RIEDE. — Effet Hall et résistance électrique de lames de nickel obtenues par pulvérisation cathodique (1924). *Zeits. für Phys.*, **28**, p. 177.
40. ROGERS. — Résistance électrique des lames obtenues par pulvérisation cathodique. Influence des rayons X (1924). *Phys. Rev.*, **24**, p. 114.
41. VON HIPPEL. — Nature des particules dans la pulvérisation cathodique (1926). *Ann. der Phys.*, **80**, p. 672 ; Etude générale de la pulvérisation cathodique (1926). *Ann. der Phys.*, **81**, p. 1043.
42. TH. BAUM. — Aperçus sur la pulvérisation cathodique (1926). *Zeits. für Phys.*, **40**, p. 685.
43. ANDAN. — Etude optique et électrique de la formation des pellicules métalliques par pulvérisation cathodique (1927). *Revue d'Optique*, 5-6, p. 364.
44. JOLIOT. — Sur la projection des éléments (1931) *Annales de Physique*, **15**, p. 419 ; Propriétés électriques des métaux en couches minces préparés par projection cathodique et thermique (1931). *Annales de Physique*, **15**, p. 437.
45. BRAUNSFURTH. — Recherches sur la résistance électrique des lames minces (1931). *Ann. der Phys.*, **9**, p. 385.

46. REIDERS et HAMBURGER. — Sur la conductibilité et la structure des lames métalliques minces (1931). *Ann. der Phys.*, 40, p. 649.
  47. HAMBURGER. — Sur la conductibilité et la structure des couches métalliques minces (1931). *Ann. der Phys.*, 40, p. 789 et 905, 41, p. 40.
  48. HENRIOT et GOCHE. — Sur l'évaporation cathodique dans un champ magnétique (1932). *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 194, p. 169.
  49. Mlle COLLET et FOEX. — Propriétés magnétiques du platine. Différentes variétés. Influence du champ. Passage d'un état à un autre. *Journal de Physique* (1931), 7<sup>e</sup> série, 2, p. 290.
  50. SORENSEN. — Propriétés magnétiques des lames minces de nickel, de fer et de cobalt (1924). *Phys. Rev.*, 24, p. 658.
  51. J. DE HAAS et VOOGD. — Etudes expérimentales sur la conductibilité électrique des métaux et la supraconductibilité (1932). *Congrès International d'Electricité de Paris* (1932). Rapport n<sup>o</sup> 10, p. 5.
  52. INGERSOLL et VINNET. — Absence de propriétés magnétiques du nickel obtenu par pulvérisation cathodique (1925). *Phys. Rev.*, 26, p. 86.
  53. PEACOCK. — Etude de l'effet Hall sur les lames minces obtenues par évaporation thermique (1926). *Phys. Rev.*, 27, p. 474.
  54. EMICH. — Pulvérisation du platine et du palladium dans l'air et les oxydes d'azote (1892). *Ber. der Wien. Ak.*, 401, p. 88.
  55. ARON. — Contribution à l'étude du magnétisme des couches minces de nickel obtenues par pulvérisation cathodique et par évaporation thermique (1928). Diplôme d'Etudes Supérieures (Strasbourg).
  56. CZESLAW REZINSKI. — Les réactions chimiques pendant les décharges électriques dans les gaz raréfiés (1932). *Congrès international d'électricité* (Paris), 1<sup>re</sup> section, rapport n<sup>o</sup> 7.
-

# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Propriétés magnétiques des lames minces  
obtenues par pulvérisation cathodique et  
évaporation thermique.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 juillet 1932.

*Pour le Doyen de la Faculté des Sciences,  
l'Assesseur :*

JEAN PERRIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*pour le Recteur de l'Académie de Paris,*

GEORGES HUISMAN.



